

国外工业污染物排放 控制指标和排放标准 简 编

世界卫生组织等 编

中国环境科学出版社

国外工业污染物排放控制指标 和排放标准简编

世界卫生组织等 编

李思宇 译
张旭辉
孟昭提 校

中国环境科学出版社

1986

内 容 简 介

本书是由世界卫生组织、联合国环境规划署等八个国际组织中的21个国家的26位专家,于1983年以编号为EFP/83.49汇编出版的环境标准技术资料。本书从环境质量标准、排放标准、产品和工艺标准三个方面阐明了控制污染的有效途径,并具体介绍了12个国家的13种典型工业行业的污染物排放标准或排放指标。

本书可供环境保护、卫生防疫部门及工业企业中从事环境管理、环境监测、科研、设计、工业污染防治工作的广大科技工作者及有关大专院校师生参考。

COMPENDIUM OF ENVIRONMENTAL GUIDELINES AND STANDARDS FOR INDUSTRIAL DISCHARGES

WORLD HEALTH ORGANIZATION GENEVA 1983

国外工业污染物排放控制指标和排放标准简编

世界卫生组织等 编

李思宇 张旭辉 译

孟昭提 校

责任编辑 李静华

*

中国环境科学出版社 出版

北京右安门外大街201号

河北省香河县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年11月第一版 开本: 787×1092 1/32

1983年11月第一次印刷 印张: 4 3/8

印数: 0001—10,000 字数: 101,000

统一书号: 13233·0042

定价: 1.00元

目 录

译者的话	(1)
参加编写和审稿人员	(3)
前言	(6)
1 摘要	(7)
2 控制工业污染的途径	(10)
2.1 通用质量标准	(10)
2.2 排放标准	(11)
2.2.1 适用范围	(12)
2.2.2 法律地位	(14)
2.2.3 最佳实用方法	(15)
2.2.4 监测	(19)
2.2.5 排放标准的表示方法	(19)
2.3 产品和工艺标准	(20)
2.4 参考文献	(21)
3 工业概况	(23)
3.1 酿造与蒸馏	(23)
3.1.1 工艺概况	(23)
3.1.2 污染源	(24)
3.1.3 排放标准	(24)
3.1.4 参考文献	(27)
3.2 蔗糖	(27)
3.2.1 工艺概况	(27)
3.2.2 污染源	(28)
3.2.3 排放标准	(29)
3.2.4 参考文献	(31)
3.3 水泥	(31)

3.3.1	工艺概况	(31)
3.3.2	污染源	(32)
3.3.3	排放标准	(32)
3.3.4	参考文献	(37)
3.4	氯碱工业	(39)
3.4.1	工艺概况	(39)
3.4.2	污染源	(39)
3.4.3	排放标准	(40)
3.4.4	参考文献	(46)
3.5	肥料	(47)
3.5.1	工艺概况	(47)
3.5.2	污染源	(48)
3.5.3	排放标准	(48)
3.5.4	参考文献	(56)
3.6	盐酸、硝酸和硫酸	(57)
3.6.1	工艺概况	(57)
3.6.2	污染源	(58)
3.6.3	排放标准	(58)
3.6.4	参考文献	(61)
3.7	有机化学工业	(62)
3.7.1	工艺概况	(62)
3.7.2	污染源	(63)
3.7.3	排放标准	(63)
3.7.4	参考文献	(64)
3.8	钢铁工业	(65)
3.8.1	工艺概况	(65)
3.8.2	污染源	(66)
3.8.3	排放标准	(68)
3.8.4	参考文献	(76)
3.9	金属表面处理	(79)
3.9.1	工艺概况	(79)
3.9.2	污染源	(80)

3.9.3	排放标准	(80)
3.9.4	参考文献	(88)
3.10	石油化工	(89)
3.10.1	工艺概况	(89)
3.10.2	污染源	(89)
3.10.3	排放标准	(90)
3.10.4	参考文献	(91)
3.11	石油炼制	(95)
3.11.1	工艺概况	(95)
3.11.2	污染源	(96)
3.11.3	排放标准	(98)
3.11.4	参考文献	(105)
3.12	纸浆与造纸	(107)
3.12.1	工艺概况	(107)
3.12.2	污染源	(108)
3.12.3	排放标准	(108)
3.12.4	参考文献	(121)
3.13	皮革鞣制	(123)
3.13.1	工艺概况	(123)
3.13.2	污染源	(123)
3.13.3	排放标准	(125)
3.13.4	参考文献	(133)

译 者 的 话

本书是世界卫生组织(WHO)于1983年以编号为EFP/83.49编辑出版的技术资料。本书的整个编写出版工作由世界卫生组织负责,参加编写和审稿的人员涉及到世界卫生组织、联合国环境规划署(UNEP)、联合国粮农组织(FAO)、联合国工业发展组织(UNIDO)、经济合作和发展组织(OECD)、联合国欧洲经济委员会(UNECE)、欧洲共同体以及经互会等国际组织所属的来自加拿大、巴西、印度、刚果、瑞士、美国、奥地利、澳大利亚、苏联、意大利、菲律宾、瑞典、新加坡、法国、英国、埃及、丹麦、肯尼亚、日本、比利时、联邦德国等21个国家的36位专家作者。正如本书前言所指出的,编写本书的目的旨在对那些力求引进德国的工业排放标准,并要把这些标准作为本国环境污染防治对策的一部分的国家予以协助。为使本书在内容上简明,在技术上能确保所提供的途径和方法可行,编者在广泛搜集各国排放标准和指标的基础上进行了精心的选择,并广泛听取了各方面专家的意见。

本书从环境质量标准、排放标准及指标、产品和工艺标准三个方面阐明了控制工业污染的途径,并具体地介绍了十三种典型工业行业的、足以体现编者环境战略指导思想的有关国家的污染物排放标准和排放指标。

积极采用国际标准是我国重要的技术经济政策,也是技术引进的重要组成部分。通过本书,不仅可以较为系统而全面地了解和掌握世界上有关国家排放标准、污染控制水平以及污染防治技术发展状况,而且可从中了解到有关国际环

境、卫生、经济等重要组织以及有关国家保护环境、防治污染的战略思想和技术政策。因此，本书对于在研究和编制我国工业污染物排放标准中如何掌握当前国际上先进的生产技术，逐步采用国际标准和国外先进标准具有一定的参考价值。

由于译者水平所限，译错之处在所难免，请读者批评指正。

译 者

1984年10月

参加编写和审稿人员

在编制本简编的过程中，我们广泛征求了各专业专家的意见，为此，谨向以下各位专家表示诚挚的谢意：

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| G. 阿伦德 (G. Allard) | 加拿大 渥太华 加拿大环境部 |
| C. 阿玛拉 (C. Amaral e Silva) | 巴西 圣保罗 国家环境和卫生技术中心 (CETESB) |
| S. 阿赛万拉 (S. Arceivala) | 印度 新德里 世界卫生组织东南亚区域办公室 |
| R. 巴雷特 (R. Barrett) | 刚果 布拉柴维尔 世界卫生组织非洲区域办公室 |
| A. 比肖普 (A. Bishop) | 瑞士 日内瓦 联合国欧洲经济委员会 |
| F. 巴特里科 (F. Butrico) | 美国 华盛顿 世界卫生组织美洲区域办公室 |
| J. 卡米查尔 (J. Carmichael) | 奥地利 维也纳 联合国工业发展组织 (UNIDF) |
| N. 法德耶夫 (N. Faddeyev) | 苏联 莫斯科 经互会 |
| S. 弗努斯 (S. Fluss) | 瑞士 日内瓦 世界卫生组织 |

D. 加斯科恩 (D. Gascoine)	澳大利亚 堪培拉 内务环境部
R. 吉尔 (R. Gile, Jr)	美国 华盛顿 美国环保局
L. 吉奥宁科 (L. Giannico)	意大利 罗马 卫生部
F. 戈 (F. Go)	菲律宾 马尼拉 世界卫生组织西太平洋区域办公室
G. 格雷纳思 (G. Granath)	瑞典 斯德哥尔摩 瑞典国家环境保护部
J. 汉 (J. Hui)	新加坡 防污染小组
J. 杰克逊 (J. Jackson)	英国 上泰因-纽加塞耳
H. 科妮 (H. de Koning)	瑞士 日内瓦 世界卫生组织
E. 蒙特里罗 (E. Montreiro de Oliveira)	巴西 巴西利亚 环境秘书处 (SEMA)
G. 奥佐利斯 (G. Ozolins)	瑞士 日内瓦 世界卫生组织
M. 波蒂尔 (M. Potier)	法国 巴黎 经济合作和开发组织
A. 皮尔斯 (A. Pearce)	英国 伦敦 环境部
J. 彼得斯 (J. Petersen)	瑞士 日内瓦
R. 鲍威尔 (R. Powell)	加拿大 渥太华 加拿大环境部
L. 里德 (L. Reed)	英国 伦敦 卫生和安全官员
A. 雷斯 (A. Reyes)	印度 新德里 世界卫

	生组织东南亚区域办公室
G. 里夫卡 (G. Rifka)	埃及 亚历山大 世界卫生组织
E. 罗德林格莎 (E. Rodriguez de Britto)	巴西 里约热内卢 环境工程国家基地 (FEEMA)
L. 罗斯 (L. de Rosen)	法国 巴黎 联合国环境规划署(UNEP)工业与环境办公室
J. 史密斯 (J. Smeets)	比利时 布鲁塞尔 欧洲共同体委员会
M. 休斯 (M. Suess)	丹麦 哥本哈根 世界卫生组织欧洲区域办公室
I. 韦迪顿 (I. Waddington)	丹麦 哥本哈根 世界卫生组织欧洲区域办公室
D. 韦特斯 (D. Walters)	美国 华盛顿 美国环保局
E. 韦伯 (E. Weber)	联邦德国 波恩 内政部
P. K. 韦努 (P. K. Weru)	肯尼亚 内罗毕 水发展部
A. 尤什凯瓦 (A. Yoshikawa)	日本 东京 环境厅
B. 曾蒂利 (B. Zentilli)	意大利 罗马 联合国粮食和农业组织

前 言

编辑本简编的目的在于对那些力求引进他国的工业排放标准。并把这些标准作为本国环境污染防治对策一部分的国家予以协助。本书中所列举的现行污染防治对策及环境标准正是从那些业已解决了这方面问题的一些国家中搜集来的。为使所举的各种方法可行,对所涉及的国家做了精心的选择。同样,为了对本书所涉及的工业做出选择,我们广泛听取了各方面专家的意见。

书中所提供的资料主要是涉及到有关国家所制订的国家标准及指标。如果把国家级以下的所属各级行政管理机构所制订的相应技术法规都纳入的话,那必然会不适当地增加篇幅,可能使本书变得更为复杂。值得注意的是,在控制污染方面,有些国家的下属机构具有相当大的权力,甚至可能制订出比国家标准更为严格的标准。

本书是由C.J.杰克森(C.J.Jackson)先着手编辑的,并审查了有关的参考材料,进而编写了第一稿。随后,由前面所提到的有关国家的一些专家对初稿进行了审查,并增补了不少的参考资料。J.彼得逊(J.Petersen)夫人和H.W.德科尼(H.W.Dekoning)博士根据专家们的书评意见以及所收到的补充资料最后定稿,并承担了本书的编辑工作。最后,我们对M.菲茨西姆(M.Fitzsimmons)小姐在出版本书过程中所做的努力,表示诚挚的谢意。还应着重指出的一点是,本书中所提出的观点和意见不能作为世界卫生组织的正式决定或其政策方针加以解释。

1 摘 要

本简编由两部分所组成。在引言一章中，介绍污染控制的各种途径以及工业排放规程；然后对十三种工业进行分析，其中包括对每种工业的工艺概况、污染源情况以及可行的处理方法的介绍。此外，还就监测、实施以及对违反规定的惩罚等方面给出了一些资料。为便于读者在所希望的题目上做进一步深入的探索，在每种工业概况正文后附有参考文献表。本简编所涉及的主要工业有：

酿造和蒸馏：来自此工业的废水具有较高含量的悬浮物和BOD。这类废水的排放指标是联邦德国、印度和英国提供的。

蔗糖：此工业的主要污染源是由制糖工艺废水与地面、工具、设备冲洗水所构成的。BOD、pH 以及总悬浮物为其全部有关的污染物。美国环保局（EPA）对本国若干不同地区提出了相应的排放标准和指标。其中的路易斯安那（Louisiana）州的污染排放标准和指标就是美国粗蔗糖工业排放标准的实例。

水泥：简编中所列举的水泥工业排放标准是由加拿大、法国、联邦德国、日本、瑞典、英国以及美国提供的。一般来说，有关当局所关心的是控制排放废气中的颗粒污染物；不过，美国还对该工业排放废水中的pH和悬浮物加以控制。

氯碱：此工业中的氯气和苛性碱通常是由隔膜法或水银法而生产的。这两种生产工艺都会引起氯对大气的污染，其中水银法尚会产生含汞污染物。汞的排放标准由加拿大、联

邦德国、日本、瑞典以及美国所提供。简编中引证的美国氯碱工业的排放标准不仅适用于隔膜法和水银法这两种生产工艺，而且控制项目包括氯、总悬浮物、铜、铅、镍、pH、汞等。

肥料：此类工业所排放的污染物取决于具体的肥料产品的种类，主要有氟化物、氨、硝酸、硝酸铵、尿素粉尘、氮氧化物以及粉尘等。有关排放标准是由印度、日本、英国以及美国提供。

盐酸、硝酸及硫酸：此类工业的主要污染物是由盐酸制造过程中的氯化氢、硝酸制造过程中产生的氮氧化物、硫酸制造过程中产生的二氧化硫所构成。此处所给出的排放标准是由澳大利亚、法国、联邦德国、日本、瑞典、英国和美国所提供。

有机化学工业：此类工业排放的废水通常被所采用的原料、中间产品、最终产品以及可能有毒的副产物等所污染。此外，诸如油类、悬浮物以及催化剂等也有可能污染废水。此工业的污染排放限制标准引自印度和美国。

钢铁：此类工业在冶炼的每个工艺过程中都可能产生污染。其中，悬浮颗粒污染物的排放具有特别重要的意义。不过，就炼铁和炼钢而言，所排放的废气和洗涤水中的固体、氟化物等也是十分重要的污染物。钢铁工业有关的排放指标和限制是由加拿大、法国、联邦德国、日本、瑞典、英国以及美国所提供。

金属表面处理：该工业中，金属表面处理工艺涉及面广、品种繁多，产生大量各种各样的污染物，如高浓度的金属污染物（铁、铜、锌、镍、铬、铅）、废酸（硝酸、磷酸和醋酸）、电解质（硝酸钠和氯化钠）、污泥、泥浆以及金属氧化物或氢氧化物等。本简编列出的有关排放标准是由加拿

大、联邦德国、意大利、印度、新加坡、英国和美国提供。

石油化工：溶解性的和悬浮状的烃类排放物主要是由蒸汽裂解和各种二次石油化学加工所造成。此外，在某种情况下，还会涉及到有机氯化物、氯化烃以及有毒的硝酸盐的污染。简编中给出了美国有关制造工艺过程中氯乙烯的排放标准以及石油化工企业废水的排放限制。

石油炼制：这同石油化学工业一样，对石油炼制工业来说，烃类污染物的排放是主要的污染源。不过，对于每种具体工艺过程而言，也涉及到废胺溶液、脱盐水、含硫废碱、含磷酸的洗涤水、一氧化碳等污染物的排放。此处所列举的排放限制是由加拿大、法国、联邦德国以及美国提出来的。

纸浆和造纸：此类工业所涉及的全部污染物为悬浮的和溶解的固体、耗氧物质以及各种带色的木质素化合物等。对于个别处理工序，还会产生被还原了的硫化物以及二氧化硫等污染物。澳大利亚、加拿大、法国、联邦德国、日本、瑞典、英国以及美国提供了此类工业的排放指标。

鞣革：在皮革制造和加工过程中，所涉及到的主要污染是由高浓度的有机物废水引起的。鞣革过程所产生的污染物包括有机物、悬浮物、耗氧化合物、三价和六价铬、硫酸盐、硫化物、氯化物、氨和大肠菌状物等。鞣革厂房排放的废水通常被直接排入公共污水管道，以便于与生活污水同时进行处理，为此而规定了相应的排放限制。尽管在法国、联邦德国以及英国，尚未对鞣革废水制定出具有法律效用的排放标准，然而就防治此类污染物提出了切实可行的建议。印度、意大利、新加坡和美国提出了鞣革废水的排放限制标准。在这些国家里，这些排放限制是具有法律效用的。

2 控制工业污染的途径

各种工业废弃物排入环境后所产生的影响，尤其是工业废水的排放所引起的环境污染问题，长期以来就是现代工业化国家所关切的一个课题。目前，随着发展中国家日益工业化，上述课题对于发展中的国家也就显得日益重要了。

2.1 通用质量标准

面对环境污染这一严峻现实，尽管各国在解决途径上各不相同，然而各国在要求达到或保持可容许的空气和水的环境质量标准水平这个愿望上却是一致的。为此，有些国家业已从技术上采取措施，制定出相应的标准。不过，要这样做，所遇到的困难往往是很大的。

在制定环境质量标准过程中，由于人们对污染物的环境效应，尤其是对污染物在低浓度持续作用下对于人体健康、动物和植物生存所发生的影响缺乏知识，因此，要确定各种污染物的容许浓度是个十分复杂而困难的问题。此外，尚应考虑到其他一些因素，例如经济效应、社会效应等，而上述各因素之间又常是互相矛盾的。尽管如此，在某些场合，对于某个地区，诸如自然保护区、特殊的自然区域或农业耕作区等，显然有必要制定专门的标准。尤其是水的质量标准，应按水的用途对控制水平加以区别（例如对于用作饮用水源的河流，就应制定较严的标准）。

若把一般性的空气或水的质量标准用于某个污染源，往往要遇到一些实际问题。为了确定某种污染物的排放标准，并使其所有的容许浓度能满足通用的环境质量标准的要求，

常需要借助于复杂的数学模型。

由于上述问题尚未得到解决，所以通用的环境质量标准依然是各国以至国际上所瞩目的课题。针对量大面广的污染物的有害影响，并提供相应的预防措施，大多数的工业化国家业已制定了国家级的环境质量标准。目前，上述国家进一步研究的重点放在那些具有较大毒性的污染物以及接触若干年后才能观察到其影响的污染物。

多年来，世界卫生组织在一些国家研究机构的协作下，一直从事具有国际水平的有关人体健康影响的研究工作。由于联合国环境规划署以环境健康评价标准计划名义给予的财政支持，世界卫生组织于1973年得以对环境条件健康效应评价工作制定出一项完整的规划。凡列入该规划的有关化学和物理的有害物质或污染因素均得到了定期的观察监测。目前，业已发布了20份世界卫生组织环境卫生评价标准文件，更多的有关标准尚在制定过程之中。国际肿瘤研究机构（IARC）正执行一项单独的计划，以对环境中的潜在的化学致癌物质进行鉴定。迄今该机构业已就与人类有关的致癌危险化学品发布了一系列的国际肿瘤研究机构专题论文，约23卷。

可以期望的一点是，在评价控制污染的有效程度方面，空气和水的通用环境质量标准将继续提供依据。此外，借助于空气和水的环境质量标准，还可使人们在自觉地考虑到“环境可接受能力”这一概念的前提下，确定出控制污染所能达到的重点和目标。例如，日本对于地处工业稠密区的钢铁企业就规定了较严格的粉尘排放标准。

2.2 排放标准

目前，已有不少国家颁布了排放标准，只是在形式上有所不同。有的国家的排放标准是以独立的形式存在的，而有的

国家则把排放标准与通用环境质量标准或者与其它的控制途径结合在一起。不仅如此，各国的排放标准的性质还理所当然地受到有关国家的历史、行政和法律传统等因素的强烈影响。

2.2.1 适用范围

作为排放标准的一种最为简单的形式，就是使这种标准能够适用于整个国家的各种工业污染物的排放。例如，意大利和新加坡就是采用了这种办法。意大利的现行法规对于工业空气污染物的排放规定了地面上的最高容许浓度。然而，这两个国家业已感到有必要针对污染物的受纳体的不同类型而分别制定相应的排放标准。为此，在意大利1976年所颁布的水体污染防治法中，业已对排入地面水体与排入公共下水道的相应排放标准有所区别。

在匈牙利，凡从事工业生产和燃烧作业的单位必须按年度就其活动所造成空气污染的程度提出报告。若其污染程度超过所容许的水平，则应交纳罚款。通常，这种空气污染的容许水平按下列因素加以确定：在所指定的地区范围内，主要污染物的排放量、空气污染物的排放高度、污染类型、释放污染物点源附近其他污染源的分布以及该地区的环境保护等级（如重点保护区、一般保护区、工业区）等。

在匈牙利，对于排入下水道的污染物排放量的控制是通过贯彻以浓度控制为基础而制订的管理办法而实现的。该国根据污染物排放的可容许水平的差异，把全国划分为六个水质保护等级。只是，这种污染物排放的可容许水平是以浓度控制为表征的，而不是限制污染物的排放总量。目前，正在执行的法令（编号为28/1978.MT）提出的排放限制涉及到30种化学品、一种细菌参数（系指消毒后的污水）以及一种

毒性参数。以水体保护要求最高和水体保护要求最低的两种区域为例，其中：有机物（以COD计）所容许的排放浓度分别为50mg/l和150mg/l，限制较严的汞分别为0.002mg/l和0.02mg/l，限制较松的总盐量分别为1000mg/l和2000mg/l。

为了尽快发展工业污染废弃物处理系统，巴西根据国家环境工程基金会（FEEMA）DOC.NT.202号文件拟定了污染排放标准。这些标准所包含的联邦规程提出了排放污染物必须达到的最低要求，并力求考虑到废水中各种污染物的性质。此外，该国还提出了有关极毒污染物和在环境中不能降解的有毒污染物最高容许浓度的制订原则。

在所采取的污染控制途径上，巴西与其他许多国家之间的主要差别在于能否在一定程度上发挥环境的同化能力。要做到这一点，就要对水体有足够的认识，即通过监测掌握水质的基本资料，并需要研制数学模型以模拟拟排放的污染物的影响以及所推荐采取的污染控制措施所能发挥的作用。

对于一些特殊工业，特别是对产生毒性特别大的污染物的一些工业也分别制订相应的排放标准。例如美国环境保护局就是采用了这种办法。该国对于来自56种污染点源的废水分别制订了相应的排放限制指标。

建立排放标准的最后一种，也是最独特的一种方法，就是不仅根据污染物，而且按照不同的受纳环境来确定排放标准。英国水污染的控制正是采用这种办法。在该国，每个工厂的污染物排放标准是由所在地区的水管理局确定的。英国1973年《水管理法（the Water Act）》规定，在英格兰（England）和威尔士（Wales）设立了10个这样的管理局。在约克郡（Yorkshire），尽管地方水管理局对工厂污染物的排放规定出总的原则，却未公布每个工厂的排放标

准，实际执行的仅是为排入河道和公共污水管道的废水而制订的“工作标准（Working Standards）”。这种情况直至1974年《水污染控制法》第二部分生效后，即要求排放标准应得到公众的公开检查以后，才有所改变。

在各类排放标准中，即不管是通用的工业排放标准，还是某个具体工业行业的排放标准，对于新建的工业企业和已有的工业企业，在宽严程度上应有所区别。这种区别在于，对现有的工业企业于标准执行的最初阶段以及于最终标准执行期限以前的这一段时间内，可容许执行一种比较宽的排放标准；而对于新建的工业企业，则要求从一开始就执行一种控制较为严格的最终标准。

在某些情况下，当排污者向主管当局交纳一定的费用后，即可被允许向公共下水道排放工业废水。法国、联邦德国、英国以及美国业已采用了这种办法。通常，排污的工业企业交纳费用的多少与其排放的污染物的性质和数量有关。这种排污收费一方面是为了补偿接受废水的公共当局在处理污染过程中所付出的代价，而另一方面应使这种排污收费足以保证排污的工业企业为削减排放量、降低污染物排放浓度做出努力而受到经济刺激。不过，在采用上述办法时必须牢记，有些污染物，例如汞，要采用这样的办法显然是不行的。因为，这样的污染物是绝对不允许排入河道的。

2.2.2 法律地位

排放标准的颁布、执行，在方式上有多种多样。有些排放标准可以纳入法规中去，有一些则不能。不过，即使是取得法律地位的排放标准，其法律效用仍然是取决于本身贯彻执行的程度以及在实际上对违反法规者予以惩罚的程度。此外，与执行法规有效性相关的一个问题在于谁被授予权力进

行监察和检查。在英国，当1974年《水污染控制法》第二部分生效时，不仅地方水管理局，而且公众也有权力针对违法者采取相应的法律行动。

在某些情况下，作为排放标准，也可采用非强制性的控制指标。这样的指标既可由政府当局制订，如瑞典国家环境保护局那样，也可由非政府团体来制订，例如联邦德国的全国水工作委员会，就是这样一种情况。一般来说，在制定这样的非强制性指标时，应与有关方面进行磋商。既然是非强制性标准，取得工业界的合作是尤为重要的。

在印度，出现了一个值得注意的情况。在那里，印度标准协会制定了若干工业的排放标准。尽管这些标准仅是建议性的，然而，根据1974年的《水（污染防治与控制）法》，这些标准业已被印度若干的国家主管部门所采用。

2.2.3 最佳实用方法

英国研究发展了一种解决工业空气污染的不同途径。最早，因来自化工厂的排放物所造成的大气污染是由《制碱法》加以控制的。《制碱法（即工厂管理法）》最早产生于1863年。当时，公众强烈要求政府对于制造碳酸钠吕布兰（the Le Blanc）法工艺制定相应的法规，《制碱法》正是应公众的抗议呼声而制定出来的。因为这种制碱工艺排放出大量的污染大气的副产物氯化氢。政府曾指定一个皇家委员会对此进行研究，结果表明，若对工艺过程中释放出来的95%的氯化氢加以捕集，那么剩下的排放物就不会导致严重的危险。此后，《制碱法》经反复修订、补充，并被固定下来了。其1906年的最终法规认定，该法仅适用于氯化氢和三氧化硫的法定排放限制。不过，此法还包括了一个《被限定工厂一览表》，并根据最初的法规制订了同样的基本原则，即

为了防止有毒或有害物质排入大气中去而进行无害化处理时，必须采用“最佳实用方法”。该基本原则业已为1974年《卫生与安全工作法》所接受。事实上，《卫生与安全工作法》已经部分地取代了《制碱法》。

尽管在任何一种法规中，都没有给出“最佳实用方法”的确切定义。不过，对控制大气污染负有责任的政府部门（如《制碱法》和《空气清洁法》监察委员会）仍然针对某些工业公布一些技术资料，以此作为指导来衡量“最佳实用方法”是否被采用了。这样的资料通常以“假定极限”的形式规定出具体的排放指标。在正常情况下，作为排放极限的这些指标将为监察委员会所接受，并用以对工业企业是否已经采用“最佳实用方法”予以验证。对于某些工厂，如果有必要，经与工厂管理部门协商后，有可能对已规定的排放指标值加以修改。例如，对于处于污染背景值较高地区的工厂，就可能采取这种办法。

由监察委员会所执行的污染控制主要靠开工前的检查和工厂运行过程中的日常检查而进行监督。日常检查通常是对工厂污染物的排放水平进行监测。一旦监察委员会发现所提出的要求未被满足时，就可能采取法律措施。不过，很少因出现问题而起诉，因为在一般情况下，只要对工厂管理部门提出警告就足以使情况得以补救了。

然而，至今人们对于上述按照具体情况确定相应排放标准的方法所持的看法仍然是褒贬不一。提出非难的人们认为，空气污染已不纯粹是个地方性的问题，而且对位于已污染的工业区的工业企业不加区别地一刀切的做法是不适当的；而另一方面，为此法辩护的人们极力强调工业企业本身的灵活性，认为该方法在技术上是否可行还应以经济和社会因素为基础加以考虑。

瑞典在制定排放标准时所采用的方法，是以某个地区现有的最有效的工业装置和技术为基础来确定防治污染的措施，并同时执行该标准后对消除公害的影响、装置的效率以及经济性等方面给予应有的关注。这种方法于1969年，随着新的环境保护法规的通过和国家环境保护部（该部是以原国家大气保护委员会为基础而组建的）的建立而得以采用。

美国也一直在防治污染方面极力采用最佳可行技术。该国于1972年根据《联邦水污染控制法修正案》所提出的“恢复和保持国家水体的化学、物理和生物的完整性”这一要求，制订了一项综合性工作大纲。按照这个工作大纲的要求，现有排放污染物的工厂应于1977年7月1日前采用现行最佳实用控制技术（BPT，以下简称最佳实用技术）；以达到相应的排放标准；并且，作为进一步要求，这些工厂还要在1983年7月1日前采用经济可行最佳可用技术（BAT，以下简称最佳可行技术）以达到该技术相应的排放限制标准。工作大纲要求新污染源执行以经过验证的最佳可行技术为基础而制定的新污染源执行标准（NSPS）。此外，还就新污染源和现有污染源排入公共污水处理厂的废水制订了相应的排放标准。

由于美国环境保护局未能就《水污染控制法》的所有条款规定一一提出实现的相应截止日期，而使其遭到一些环境团体的控告。为此促成了一项“解决协议”。这一“协议”要求美国环境保护局制定一项工作计划以对65种重点污染物实行有效的控制。随后，于1977年该国颁布的《水清洁法》有关条款中写入了上述“解决协议”中的一些基本要点。

美国的《水清洁法》的重点在于控制“有毒”污染物。这些污染物除了“解决协议”中所列出的65种重点污染物以外，还包括该法认为有毒的其他一些污染物。该法规定，凡

有毒污染物的排放均应于1984年7月1日前达到最佳可行技术排放标准。除有毒污染物外，对于一般污染物如BOD、总悬浮物、大肠杆菌、pH以及油脂等，则要求于1981年7月1日前采用一般污染物最佳控制技术（BCT）以达到相应的排放标准。至于对无毒和非一般污染物的其他污染物，《水清洁法》也提出了要求。该法规定，这类污染物应于最佳可行技术标准执行三年之内或在1984年7月1日以前，但最迟不得超过1987年7月1日达到最佳可行技术所规定的排放标准。

在防治和控制大气污染方面，美国1970年的空气清洁法修正案授权执行一项国家计划。经对该计划做进一步的修订、补充，形成了1977年的《空气清洁法》。根据该法所执行的标准，反映出采用排放物最佳连续处理系统后所能达到的污染控制水平。上述处理系统是在考虑到成本、与空气质量不相关联的卫生和环境效果及能量消耗等因素，经充分试验而验证了的，通常称之为经验证可行的最佳技术（BDT）。由于排放标准有关指标的选择和确定是以相应的标准监测分析方法为基础的，因此，凡选用试验方法必须符合有关的规定。

在美国，为了控制新污染源所造成的大气污染，颁布了新污染源执行标准。此外，以保护公众健康为目的，在评价标准水平上确定出一个足够的安全系数这一前提下，美国环境保护局还颁布了大气有害污染物国家排放标准（NESHAPS）。该国认为，仅在排放标准上加以限制还不足以对大气污染实行有效控制的话，还可考虑采用设计规范、设备规格、操作法、工艺规程等形式加以限制。目前，已制订了石棉、铍、汞以及氯乙烯等有害空气污染物的具体排放规定。至于苯和砷，虽已列入控制范围，但具体规定尚在拟订中。上述大气有害污染物国家排放标准（NESHAPS）在执

行过程中，既适用于新污染源，也同样适用于现有工业污染源的控制。

总之，美国环境保护局对大气和水的排放限制始终是以有关工业为对象进行透彻的研究为基础的。其研究内容涉及到多方面，例如对原材料、产品以及加工过程的研究，对生产过程中产生残渣加以鉴定，对排放物的组分加以限制，对已有的污染控制和处理技术加以评价鉴别，并收集防治技术应用方面的经济性以及技术资料数据等。

2.2.4 监测

在没有对排放的污染物成份、浓度进行监测的情况下，企图确保排放标准的实施显然是徒劳无益的。

如上所述，在英国的环境监测，是通过“碱法与空气清洁法监察委员会”的监督控制予以实现。在其他一些国家里，也就监测而制订了有关规定。例如，在加拿大，国家就要求对汞的大气排放以及来自氯碱制造工业的含汞废水的排放进行监测。该国1977年的《氯碱工业含汞废水管理条例》就明文规定：工厂厂主应于氯碱工厂安装采样设备，每天都要采集废水的混合样品并加以分析，测量并记录每天废水的径流量，还应计算汞的实际排放量。

2.2.5 排放标准的表示方法

污染物排放标准可按下列方式表示：

- (1) 按所排放的水或气流中污染物的浓度；
- (2) 按照投入的单位原材料或生产出来的单位产品表示可容许的污染物排放量。

第一种是以浓度表达的方法，只能从理论上测定一瞬间的浓度；而实际上，通常所取得的只能是若干样品的平均浓

度。第二种，即以排放量为基础而确定排放标准的表示方法，必须通过对一定时间内的一系列浓度和流量的分析测量而加以确定。显然，后一种表示方法对于象制革生产这样间歇生产方式的工业是不合适的。

在控制废物排放方面，匈牙利制订了一项总的法规，按废物的性质将其划分为危险性和非危险性两类。这种分类方法并不是按照工业行业的不同来划分的，而且也不是按照单位产品来确定这两类废物的可容许排放量。

在匈牙利，于1982年1月1日生效的部长会议56/1981/XI.18./MT号法令对于固体废物的污染控制以及废物的无害化处理作了规定。但是，该法令的实施细则必须经国家环境保护局局长和卫生部部长同意，由有关部长确定。

上述56/1981/XI.18./MT号法令第20条指出：“危险性废物系指那些经人类生产或其他活动后，以完整的或分解产物形态存在的被丢弃的物质，这些物质如同有害有毒物质或传染性物质那样，以直接的或间接的方式，迅速地或迟缓地作用于人类生命、健康和任何生活物质资料，并且是不能被生产者进一步使用或用以出售的物质。”

在肯尼亚，至今还没有按具体工业制订各自的排放标准，但有综合性的通用水污染控制标准。这些标准根据工业类型、地理位置、受纳水体的稀释能力以及废水是排入水体还是排入城市下水道等情况而各不相同。此外，该国还有一些有关的法规和条例，但这些仅作为新建或扩建工厂设计废水处理的准则。

2.3 产品和工艺标准

在某些情况下，污染控制是通过采用产品和工艺标准而得以实现的。例如，有些地区因汽油燃烧造成铅的排放，从而

引起大气铅污染的问题,通过禁止向汽油里添加铅这一措施即可加以解决。同样地,为了控制燃烧油在燃烧过程中硫的排放而产生的污染,有时就不得不对燃料油中硫份的最高允许浓度加以规定。此外,针对含磷洗涤剂会引起水体水生生物大量增殖的问题,就有必要从洗涤剂中除去磷酸盐。

作为工艺控制的一个成功的实例,为防止氯碱工业汞的排放,日本作出强制性的规定,以隔膜电解代替原有的汞电解法工艺。

2.4 参考文献

- [1] Blanco, M.S. and Rocha, A.A., *Poluição, proteção e usos múltiplos de represas*, São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda, pp.47—72 (1977) .
- [2] Brazil, Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos, Rio de Janeiro, FEEMA, Doc. NT 202 (1978) .
- [3] Brookes, R., Concepts for legislation to protect the environment from the effects of liquid wastes, *Environmental pollution management*, 6, 97—99 (1976) .
- [4] Cerkinski, S.N., ed., *Industrial water pollution*, Moscow, Medicina (1967) .
- [5] Izmerov, N.F., *Control of air pollution in the USSR*, Geneva, World Health Organization, Public Health Papers No.54 (1973) .
- [6] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Environment policy in Sweden*, Paris (1977) .
- [7] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Environment policies in Japan*, Paris, pp.24—36, (1977) .
- [8] Persson, G.A., Legal and administrative aspects. In: Suess, M.J. and Craxford, S.R., eds., *Manual on urban air quality management*, Copenhagen, WHO Regional Publications: European Series NO.1 (1976) .
- [9] Seifman, R.D., Decision-making in Australia's environmental law, *Environmental pollution management*, 6, 117—123 (1976) .
- [10] Tanniciffe, M.F., The United Kingdom approach and its application by central government. Standards of emission for the scheduled processes. In: *Industrial Air Pollution 1975*, London, Health and Safety Executive, HMSO (1977) .

- [11] weber, E., The UK approach to the control of air pollution - A European appraisal. In: *Clean air-ways and means*, part 1, Brighton, National Society for Clean Air (1978).
- [12] *World Health Organization, Expert Committee on Health Aspects of Environmental Pollution Control: Planning and Implementation of National Programmes*, Geneva, WHO Technical Report Series No.554 (1974).
- [13] Wilde P.J., The European approach. In: *Clean air-ways and means*, Part 1, Brighton, National Society for Clean Air (1978).
- [14] World Health Organization, *Health hazards of the human environment*, Geneva, pp. 344—349 (1972).
- [15] United States of America, *Standards of performance for new stationary sources - Volume I: Introduction, summary and standards*, Washington DC, US Environmental Protection Agency, EPA/340/1-82-005a (1982).
- [16] United States of America, *National standards for hazardous air pollutants*, Washington DC, US Environmental Protection Agency, EPA/340/1-82-006 (1982).

3 工业概况

3.1 酿造与蒸馏

酿造是将各种谷物经发酵而生产低含量的酒精饮料的过程。而高酒精含量的产品则可将经各种发酵方法而生产的含酒精液体进行蒸馏而获得。

3.1.1 工艺概况

用于酿造的最常用的谷物是大麦。于发酵之前，首先要将大麦所含的淀粉转化为糖。这种转化是藉助于制麦芽这一过程来完成的。作为工艺过程的第一步，首先将谷物用水浸湿，然后将麦粒铺成薄层，促使其发芽。在发芽过程中产生的淀粉酶制剂将淀粉转化为麦芽糖。随后，将麦芽移至干燥窑加热，使发芽中止。

将制备的麦芽经磨碎、捣烂，使其呈浆状，在麦芽桶内以热水提取而得到一种称之为麦芽汁的液体。若需制啤酒，则将上述液汁倒入酿造锅内，与啤酒花一起，加以蒸煮，即可获得具有所期望滋味的啤酒。

在分离出废啤酒花，并使之冷却至适当温度后，将麦芽汁通入发酵槽，加入酵母以引起发酵。在酵母酶的作用下，麦芽汁中的糖被转化为酒精和二氧化碳。将啤酒从发酵槽中取出并储存起来，以使进一步发酵。事实上，要想获得所期望的啤酒，尚需进行过滤、碳化（即用活性炭吸附脱色，除杂味）等操作。经过蒸馏所得到的酒的类型将取决于作为母液的酒精液体。例如，白兰地酒的母液是酒，而威士忌酒则

是将经发酵后的大麦制的麦芽汁再通过蒸馏所得到的酒。糖蜜酒则是将糖蜜经发酵后所得到的产物再经蒸馏而获得的。蒸馏操作可以在一个简易的蒸馏釜内间歇地进行，也可通过精馏柱连续操作。经蒸馏后所得到的酒，其酒精含量可从约60%至接近100%而不等。

3.1.2 污染源

在制麦芽过程中产生出两种废弃物，一种是浸湿大麦所产生的废液，另一种是制备加工麦芽时筛选出来的，由麦芽根和茎构成的固体废物。浸麦水约九倍于大麦的体积，含有杂质和浸取谷物所产生的可溶性物质。来自于麦芽厂房的废水可在传统的生物滤池中予以处理。

因发酵及其以后的操作而产生的废物包括废谷物、废啤酒花以及废酵母、洗涤废谷物、酵母以及挤压酵母的废液，还有洗涤设备、桶、瓶、罐槽等等的洗涤废水。这些废液具有高含量的悬浮物以及较高的BOD，通常被排入公共下水管道，有时则经过生化法预处理后再排放。

在蒸馏中，经分离出去的酒仅是原有母液的很少的一部分，因而必然会有相当多的排放物有待处理。例如，在制造威士忌的过程中，蒸馏后所得到的酒糟或蒸馏残余物，首先得送入多效蒸发器内，以除去96%的水，同时产生了称之为干酒糟的废渣。不过，经过初步处理的麦芽酒厂的废水仍需经过生化处理、土地处理，或者排入海洋，或者排入公共下水管道。

3.1.3 排放标准

联邦德国

在表1-1中给出了由农业用水公司制订的啤酒厂和麦芽

厂房排出的经处理后废水的排放指标。该标准指出，仅当不可能把此种废水混同生活污水加以处理时，方可采取单独处理。

表 1-1 啤酒厂和麦芽厂房废水排放指标（联邦德国）

项 目	建 议 指 标		
	机械处理	全部生化 处理	部分生化 处理
可沉降固体 (ml/l)	0.3	0.3	0.3
悬浮物	不得有肉眼可见物	—	—
非溶解性物质 (ml/l)	—	20	20
腐烂度	—	不得有	—
高锰酸钾消耗量(mg/l)	—	80	150
BOD (mg/l)	—	25	80

印度

对于排入地面水的造酒工厂废水排放的可容许极限在印度标准IS : 2490第二部分 (1974) 中做了规定，而对于排入公共下水管道的工业废水通用可容许极限则在该国的国家标准IS : 3306-1974中做了规定。这些标准列入表1-2中。上述IS : 3306-1974标准专门规定：啤酒厂或酿酒厂的含有固体的废水不得排入公共下水道。

表 1-2 废水排放容许极限（印度）

项 目	容 许 极 限	
	排入地表水的 酒厂废水	排入公共下水道的 酿造厂和酒厂废水
悬浮物 (mg/l)	100	600
pH	5.5—9.0	5.5—9.0
BOD ₅ (mg/l)	30	500
颜色与味道	不应有	—

该国还规定，地方当局可将排入公共下水管道的废水中悬浮物的排放极限由600mg/l提高到700mg/l。对于排入公共下水管道的废水，其中BOD₅这一项，也可由地方当局按情况考虑提高或降低要求。据此，对于现有酒厂排入地表水体的废水中的BOD₅，按30mg/l执行有困难者，可以暂时放宽至100mg/l。

英国

在英国，凡啤酒厂或酒厂排放的每一种废水无论排入地面水体还是排入公共下水道，都应根据其污染程度由有关的地方水管理局进行审查。在没有取得主管局同意的情况下，不得排放废水。要取得向水源地排放此类废水的许可，必须满足一定的条件，否则就要被处以罚款。至于要向公共下水道排放废水也要遵守一定的条件；同时，主管当局还有权要求排放废水的单位缴纳一定的废水处理费用。

约克夏州水管理局对排入污水水流的含有天然有机物的加工废水，制订了一些规定。规定中要求，凡排入的废水在性质上应与生活污水相近，并可能进行相似的生化处理。在表1-3中列出了此类废水（包括酿造废水）有关的可容许的操作标准。

表 1-3 酿造废水的许可操作标准
(英国约克夏州水管理局)

特 性	极 限 值
悬浮物 (mg/l)	30
BOD ₅ (mg/l)	20
4小时高锰酸盐消耗值 (mg/l)	25
pH	6—9

此外，对于排入公共污水管道的废水，约克夏州水管理局规定，各行业的废水pH值均应保持在5—10这一范围内。

对于其它污染物含量,包括悬浮物以及活酵母等,该局也有权予以控制。对于悬浮物规定的一个可能的限制值为500mg/l,然而在实际上,其控制值是由水管理局与排放者协商确定的。

3.1.4 参考文献

- [1] Bhasharan, T.R., *Guidelines for the control of industrial wastes 8, Brewery wastes*, Geneva, WHO internal document, WHO/WD/73.15 (1973) .
- [2] Indian Standards Institution, *Tolerance limits for industrial effluents discharged into inland surface waters: Distillery industry*, New Delhi, IS: 2190, part II (1974) .
- [3] Indian Standards Institution, *Tolerance limits for industrial effluents discharged into public sewers*, New Delhi, IS: 3306, first revision (1974) .
- [4] Jackson, C.J. and Lines, G.T., Measures against water pollution in the fermentation industries, *Pure and applied chemistry*, 29, 381—393 (1972) .
- [5] Koziorowski, B. and Kucharski, J., *Industrial waste disposal*, Oxford, Pergamon Press, pp.317—329 (1972) .
- [6] Landerarbeitsgemeinschaft Wasses, *Normalwerte für Abwasserreinigungsverfahren*, Hamburg, Verlag Wasser und Boden, p.12 (1970) .

3.2 蔗 糖

蔗糖的生产,首先是把提取甘蔗所获得的糖汁进行净化,随后进行浓缩和精制,即可获得所需要的糖汁,或者将糖汁再次浓缩而制取结晶糖。

3.2.1 工艺概况

对于手工或机械收割的甘蔗,首先要进行洗涤,以去除其表面的杂质,然后把甘蔗切割成短段,并置于滚压机内挤压、捣碎,以提取蔗汁。将蔗汁过筛后,加入石灰,以防止

蔗糖逆变。随后，通过加热、澄清，去除其中非溶解性物质，再移入多效蒸发器内浓缩至含水量为30—40%的糖浆。为进一步浓缩，需将糖浆移入真空锅中，以获得一种由结晶糖（粗糖）与糖浆（糖蜜）组成的混合物。把上述混合物经离心分离，即可得到蔗糖。然而，要获得各种各样的商业产品，尚应对原糖（粗糖）加以精制。

3.2.2 污染源

洗涤甘蔗是蔗糖工业的一个主要污染源，特别是采用机械收割甘蔗时，问题显得更为突出。与手工收割相比，机械收割所带来的污物和杂质要多些，而且会对甘蔗造成较大的损伤，以致有可能进一步加重糖对甘蔗洗涤水的污染。但不论怎样，因人工成本的不断增加，今后采用机械收割甘蔗的趋势只能会有增无减。在洗涤甘蔗而产生的洗涤废水中，除了含有大量的糖分外，还含有高浓度的悬浮物。而且，废水中的悬浮物是呈胶体状的，因此若仅借助于一般的凝聚方法是难以除去的。

除了甘蔗洗涤水以外，在蔗糖生产过程中还会产生其他一些废水。例如，厂房地面冲洗水以及设备冲洗水，特别是在周末，因停工而会产生大量的冲洗水。在蔗汁或糖浆浓缩过程中，由于产生泡沫，使糖分被带入蒸发器的冷凝水中，从而使后者成为该工业的一种主要污染源。此外，在除去蒸发器或真空锅加热面的结垢的过程中，需要先用苛性钠、后用起抑制作用的稀盐酸进行清洗。这样，就会产生碱性废水和酸性废水。

原糖制造工厂的废水通常被存留在储存池内作稳定化处理，而这种储存池常按其有效体积被划分成三个或四个互为串连的塘区。为防止废水中产生的有机酸抑制微生物的生

长，对有机酸予以中和，例如添加石灰加以中和是十分必要的。氧化塘处理法也可用于处理此类废水。

3.2.3 排放标准

美国

根据1972年联邦水污染控制法修正案，美国环境保护局颁布了食糖加工业污染源排放指标和标准。这些指标和标准适用于美国许多不同地区（如路易斯安那州、佛罗里达州以及得克萨斯州、夏威夷、波多黎各等）的粗蔗糖加工厂，也适用于结晶蔗糖精制以及液体蔗糖精制工厂。在这些排放指标制订过程中，业已考虑到了全部适用的资料以及相关的因素，如工厂的使用年限、规模、原材料、制造工艺、处理技术等等。在执行时，应根据具体情况决定指标的宽严。

表2-1列出了美国路易斯安那州粗蔗糖加工污染物排放限制，以此作为上述排放标准的一个实例。这些标准反映出当采用最佳实用技术后污染物减少所能达到的程度，并对废水连续排放和采用废水稳定化处理的工厂，分别作了规定。

表 2-1 粗蔗糖加工废水排放限制（美国 路易斯安那州）
（kg/1000kg原料）

特 性	排 放 限 制		
	连 续 排 放		废水稳定处理
	任何一口	连续30天	在整个排放期内
	最大值	日平均最大值	日最大值
BOD ₅ ¹⁾	1.14	0.63	0.63
总悬浮物 ²⁾	1.14	0.47	0.47
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0

1) 适用于与处理后的工艺废水混合的气压冷凝器冷却水。

2) 仅适用于已处理的工艺废水。

表2-2列出了现有结晶蔗糖工厂的排放限制，该标准适用于结晶蔗糖精制工业，对采用最佳实用技术和最佳可行技术，这两种情况分别做了规定。

表 2-2 现有结晶蔗糖工厂的排放限制（美国）
(kg/溶解糖1000kg)

特 性	排 放 限 制			
	任何一日最大值		连续30天，日平均最大值	
	BPT	BAT	BPT	BAT
BOD ₅	1.10 1.02 ¹⁾	0.18	0.43 0.32 ¹⁾	0.09
总悬浮物	0.02 ²⁾	0.11	0.00 ²⁾	0.035
pH	6.0—9.0 ²⁾	6.0—9.0	6.0—9.0 ²⁾	6.0—9.0

1) 括号内的数字仅适用于排放气压冷凝器冷却水的精制厂。

2) 对于排放气压冷凝器冷却水的精制厂可不加限制。

对于从现有结晶蔗糖精制工厂排出而进入公共污水处理厂的废水不作限制；而对于新建蔗糖精制工厂的废水则要求满足表2-2所示的最佳可行技术标准。

表2-3中列出了现有液体蔗糖精制工厂的排放限制，但此类工厂的废水若排入公共污水处理厂的则不加限制。

表 2-3 现有液体蔗糖工厂的排放限制（美国）
(kg/溶糖1000kg)

特 性	排 放 限 制			
	任何一日最大值		连续30天，日平均最大值	
	BPT	BAT	BPT	BAT
BOD ₅	0.78 0.15 ¹⁾	0.3	0.32(0.15) ¹⁾	0.15
总悬浮物	0.50 ²⁾	0.09	0.17	0.03
pH	6.0—9.0 ²⁾	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0

1) 括号内的数字仅适用于排放气压冷凝器冷却水的精制厂。

2) 对排放的气压冷凝器冷却水的精制厂可不加限制。

对于新建的液体蔗糖精制工厂废水的排放限制应满足表2-3所列的最佳可行技术标准。

3.2.4 参考文献

- [1] Kozłowski, B. and Kucharski, J., *Industrial waste disposal*, Oxford, Pergamon Press, pp.315—316 (1972) .
- [2] Lamb, J.C., *Guidelines for the control of industrial wastes 3: Cane sugar industry wastes*, Geneva, WHO internal document, WHO/WD/71.8 (1971) .
- [3] Meade, G.P. and Chen, J.C.P., *Cane sugar handbook*, New York, Wiley, pp.713—726 (1977) .
- [4] United States of America, *Sugar processing point source category*, Code of Federal Regulations, Title 40, part 103, Washington DC, US Government Printing Office, pp.249—255 (1981) .

3.3 水 泥

水泥是通过石灰石或其它形态的碳酸钙盐与含有铝、硅和铁的物质（通常是粘土）相结合而生成的一种钙、硅、铝、铁的复合物。将水泥与水混合，即可生成用作混凝土中聚集骨料碎石、砾石或砂的粘合剂。各类水泥中的主要产品是硅酸盐水泥，这种水泥的产量在美国约占95%。因此，本节讨论的对象仅是硅酸盐水泥。对其它类型的水泥虽不作专门介绍，但其制造所引起的污染问题与硅酸盐水泥是相同的。

3.3.1 工艺概况

作为制造水泥的第一步，就是原材料的采掘，因其工艺过程差异于其它行业的采掘生产，这里就不加介绍了。

在制造水泥的工厂内，首先要将采掘得到的原材料进行粉碎、研磨，加工成一定的尺寸。随后，将研磨了的原材

料，如石灰石、粘土等粉料，以一定的比例混合，送入窑内，加热形成称之为熟料的产物。在这里通常采用的设备称之为回转窑。用于回转窑的物料，可以是浆状的，即生料浆（湿法），也可以是干燥的粉料（干法）。上述物料从回转窑上端进入窑内，而用于加热的燃料（煤、燃料油或煤气等）由窑的下端（低端）进入，同时被点燃。这样，物料连续地被加热、干燥（若采用湿法生产）、煅烧，以至最终被加热至开始熔化，此时发生化学反应而生成水泥熟料。以空气冷却熟料，与加入的石膏一起磨成细粉（细磨）后，送往贮存或包装。

3.3.2 污染源

回转窑是水泥制造工业中粉尘的主要排放源。因燃料燃烧所产生的热气流藉助于上部强制抽力，与向下流动的原材料逆流而上，穿过整个窑炉，并夹带粉尘由回转窑上端流出。通过改革工艺，并在排放口密集地悬挂轻质链条帘，可以减少粉尘的排放，但外排的气体仍需做进一步的净化。为此，高效静电除尘器、织物过滤器、文丘里洗气器经常与惯性捕集器串联而用于该气体的深度净化处理。

除回转窑外，在水泥制造过程中的其它工序，如粉碎、研磨、混料、熟料冷却、细磨以及将磨细的材料运送至料仓，还有包装设备等也会产生逸散的粉尘。

至于水泥制造过程中废水的产生主要是由混料以及净化回转窑尾气采用湿式除尘器而引起的。

3.3.3 排放标准

加拿大

表3-1列出了该国环保部于1974年10月发布的新建和现

有工厂的水泥工业国家排放指标。

表 3-1 水泥厂排放指标 (加拿大)
(kg/2000kg熟料)

污 染 源	指 标	
	新 厂	现有工厂
窑 炉	0.9	1.6
熟料冷却器	0.6	0.6
精 磨	0.1	0.1
其它点源	0.2	0.2

上述指标是由地方政府的代表与工业部门共同协商而提出来的，并以此类工业的最佳实用技术为基础的。

法国

在法国，所有的水泥工厂都应服从1971年12月19日的按照“分类法”修改的法规条款所做的规定。具体地说，上述法规的第四条规定，除非得到县长的准许，任何新建水泥厂不得投入运行。地方当局要敢于行使这种许可权，贯彻执行1971年公告中规定的、并按照水泥工厂的具体情况制订的技术要求。上述公告还要求，在正常条件下，水泥炉窑出口废气中的粉尘含量不得超过 $0.150\text{g}/\text{Nm}^3$ 。在特殊情况下，这一指标允许超过，但在任何一个连续生产的周期内，超标的时间不得超过48小时，而且在一年之内，这种超标排放的时间总和不得超过200小时。 $0.150\text{g}/\text{Nm}^3$ 这一浓度极限同样适用于水泥炉窑排气之外的其它任何一种废气粉尘排放源。

联邦德国

根据该国1974年8月28日颁布的有关防治污染的联邦法制订了1974年空气质量控制技术指标，该指标规定了水泥厂国家级粉尘排放限制，其有关指标如下：

尚未装备电除尘器的工厂	75mg/Nm ³
已装备电除尘器的工厂	120mg/Nm ³
已装备电除尘器, 但粉尘具有高电阻	150mg/Nm ³

除了上述国家级的排放要求外, 北来因省也就水泥厂准许证问题制订了相应法规。按照该准许证颁发办法, 水泥厂最高容许排放浓度约为150mg/Nm³。

日本

表3-2列出了日本1968年经修订的大气污染控制法所制订的水泥厂粉尘排放标准。

表 3-2 水泥厂粉尘排放标准 (日本)

气体流速 (Nm ³ /h)	一般标准 (mg/Nm ³)	污染地区的专用标准 (mg/Nm ³)
<40000	400	200
>40000	200	100

瑞典

在瑞典, 水泥厂的生产许可证是由国家环保特许部与国家环境保护部以及其他有关当局共同协商而颁发的。由国家环境保护部提出的有关指标如下:

新建水泥窑 150mg/Nm³

现有水泥窑 250mg/Nm³

英国

水泥生产厂已包括在英国1906年《制碱法》所规定的被限定工厂之列。

监察委员制订了水泥生产最佳实用技术的资料, 并规定了某些颗粒物排放极限, 如表3-3所示。虽然表3-3所给定的极限值并不具有法律效力, 然而这些极限值通常作为验证工厂是否采用最佳实用技术, 一般是可被接受的最大值。

表 3-3 水泥厂颗粒物排放极限 (英国)

污 染 源	排 放 极 限 (mg/Nm ³)
水泥熟料窑:	
新建窑	100
其他水泥装卸工序	150

美国

根据大气清洁法修正案,美国政府颁布了新污染源执行标准。

美国环境保护局颁布了硅酸盐水泥制造工业的执行标准,如表3-4所示。

表 3-4 新建硅酸盐水泥制造工业执行标准 (美国)

污 染 源	污 染 物	排放标准	监测要求
窑炉	颗粒物	0.15kg/Nm ^{3*}	不要求
	不透明性	20%	不要求
熟料冷却器	颗粒物	0.050kg/Nm ^{3*}	不要求
	不透明性	10%	不要求
易散性烟尘 排放点 ¹⁾	不透明性	10%	不要求
			按日产率和小时计

* 原文单位为kg/mg,疑有误——译者注。

1) 适用于装料、卸料以及原材料、成品仓库。

此外,美国环境保护局还根据1972年联邦水污染控制法修正案颁布了水泥制造工业排放标准和指标。这些标准和指标适用于下面几种工艺:

(1) 非沥滤工艺:水泥炉窑所产生的粉尘并不接触作为加工过程不可缺少的水,不用湿式除尘器控制炉窑烟囱粉尘的排放;

(2) 沥滤工艺: 炉窑粉尘与作为加工过程不可缺少的水直接接触, 或者说, 水被用于控制炉窑烟囱排放物的湿式除尘器;

(3) 材料贮放堆垛径流: 此时来自水泥制造材料堆放堆垛的废水是因降雨径流而造成的。

凡废水排放至通航水体的现有工厂, 在1977年7月1日前, 其废水的排放要达到最佳实用技术相应的标准, 而且在1984年7月1日前要达到最佳可行技术相应的标准。凡将废水排入通航水体的新建水泥工厂必须达到新污染源执行标准。当上述污染物排入公共污水处理厂时, 则必须达到新污染源预处理标准。表3-5和表3-6中分别列出了最佳实用技术、最佳可行技术、新污染源执行标准及新污染源预处理标准的排放限制。

表 3-5 现有水泥生产厂废水排放限制值
(美国)

特 性	任何一日最大值		连续30天, 日平均最大值	
	BPT	BAT	BPT	BAT
1. 非沥滤工艺				
总悬浮物 (kg/1000kg产品)	0.005	0.005	—	—
温度	温升不得	进 高于	口 温度	3 °C
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	—	—
2. 沥滤工艺				
总悬浮物 (kg/1000kg产品)	0.4	0.005		
温度	温升不得	高于 进	口 温度	3 °C
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	—	—
3. 材料贮放堆垛径流				
总悬浮物 (mg/l)	50	50	50	50
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0

表 3-6 新建水泥生产厂任何一日最大容许排放限值
(美国)

特 性	NSPS 和 PSNS
(1) 非沥滤工艺	
总悬浮物	0.005
(kg/1000kg产品)	
温 度	温升不得高于进口温度 3 °C
pH	6.0—9.0
(2) 沥滤工艺	
总悬浮物	0.4
(kg/1000kg沥滤除尘)	
温 度	温升不得高于进口温度 3 °C
pH	6.0—9.0
(3) 材料贮放堆垛径流	
总悬浮物	50.0
(mg/l)	
pH	6.0—9.0

3.3.4 参考文献

- [1] Canada, *Air pollution emissions and control technology: Cement industry*, Ottawa, Department of the Environment, (1974).
- [2] Canada, *Cement industry national guidelines*, *The Canada Gazette*, part I, pp.47—52, 12 October, 1974.
- [3] Council of Europe, *Comité d'Experts sur la Pollution de l'Air, Mesures prises dans les états membres dans des cas-types d'installations provoquant une pollution de l'air (cimenteries, installations d'incinération de cables)*, Strasbourg, EXP/Air, (72) 9 rev. (1972).
- [4] Council of Europe, *Conference Européenne sur la pollution de l'air*, Strasbourg (1964).
- [5] Debric, J.P. and Jarrault, P., *La pollution atmosphérique*, Paris, Dunod, pp.133—135 (1969).
- [6] France, *Circulaire du 25 août 1971 relative aux Cimenteries*, *Journal Officiel de la République Française*, 28 October 1971.

- [7] Gilliland, J.L., Air pollution control in the portland cement industry. In: Noll, K. and Duncan, J., eds., *Industrial air pollution control*, Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science, pp. 195—202 (1973).
- [8] Japan Environment Agency, *Environmental law and regulations in Japan*, Tokyo (1976).
- [9] Japan Environment Agency, *The quality of the environment in Japan*, Tokyo (1981).
- [10] Jarrault, P., *Normes de qualité d' air et de rejets de polluants dans différents pays du monde*, Paris, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la pollution Atmosphérique (1976).
- [11] Kreichelt, T.E., Kemnitz, D.A. and Cuffe, S.T., *Atmospheric emissions from the manufacture of portland cement*, Cincinnati, Ohio, US Department of Health, Education, and Welfare, USPHS publication No.999-AP-17 (1962).
- [12] Nonhebel, G. Problems in the cement industry. In: Nonhebel, G., ed., *Gas purification processes for air pollution control*, London, Newnes-Butterworth, pp.425—437 (1972).
- [13] Reding, J.T., Muehlberg, P.E., Shepherd, B.P., Parsons, T. and Wilkins, G.E., *Industrial process profiles for environmental use : Chapter 21, The cement industry*, Cincinnati, Ohio, US Environmental Protection Agency, EPA/600/2-77-023u (1977).
- [14] Stairmand, C.J., *Comparative study of measures taken in member states to control pollution from cement works, cable burning operations, asphalt mixing plant and incinerators*, Strasbourg, Council of Europe, EXP/Air (73) 3 rev. (1974).
- [15] Sussman, U.E., Mineral products industries. In: Stern, A.C., ed., *Air pollution*, Vol. IV, 3rd edition, New York, Academic Press, pp.717—722 (1977).
- [16] Sweden, Statens Naturvårdsverk, *Air pollution problems at stationary sources in Sweden*, Vällingby, Almqvist & Wikström Förlaget.
- [17] United States of America, *Standard of performance for new stationary sources - Vol. 1: Introduction, summary and standards*, Washington, DC, US Environmental Protection Agency, EPA/340/1-82-005a (1982).
- [18] United Kingdom, *Industrial air pollution*, 1975, London, Health and Safety Executive, HMSO, p.58 (1977).

3.4 氯碱工业

在氯碱电解槽内电解盐水可同时获得氯气和苛性碱，不过在道氏电解槽 (Downs cells) 内电解熔融状的碱金属氯化物也可得到同样的产物。

3.4.1 工艺概况

在氯碱电解槽内，氯化物水溶液送入槽里并被通入的电流所分解。这种分解可以两种不同的方式进行。在隔膜电解法中，于阳极上产生的氯气与在阴极上所产生的氢气、苛性碱之间用隔膜隔开而不接触。在汞电解槽中，由汞构成的阴极与其上析出的碱金属形成了一种汞齐。当将该汞齐由电解槽移出而置于溶蚀器内与水反应时，即可释出碱金属氢氧化物和氢气。

在电解盐水过程中，盐水一旦流过电解槽就会以稀盐水流槽子，随后会作为废弃物而排放。要么，对废稀盐水进行再饱和处理，即用固体食盐使之再饱和后，再回流至电解槽中使用。

3.4.2 污染源

上述两种类型的电解槽都有可能向大气排放氯气。涉及氯气污染的主要污染源有氯气液化、装料和卸料、贮存以及工艺输送槽罐等的排气。在填充塔或喷淋塔内，用水或四氯化碳吸收，可把氯气加以吸收，根据氯气在尾气中的浓度不同，其回收效率约在97%或更高一些。

除了有氯气污染外，汞电解法还有含汞污染物的排放。其主要污染源在于副产物氢气流、电解槽终端盒入口与出口的排气，以及电解室的换气。前两种含汞废气可通过冷却，

以沉淀除去大部分的汞。有时还可用水于直接接触冷却器或填充塔中冷却吸收汞，但是残留的汞雾还需用除雾器予以除去。

此外，以碘或硫浸渍的活性炭能用来与空气中的汞起化学反应。一种分子筛吸附系统已被研究成功，用以除去氢气和电解槽终端盒蒸气中的汞。要从电解室换气中除去汞是不现实的，因为所涉及到的空气的体积太大；要做到这一点，可行的办法仅能是防止汞蒸气进入电解室空间。

对于电解室排放的废盐水不予回收的地方，汞污染的废盐水被作为废物而排放了，有时这些废水直接排入水体或海洋。不管怎样，废盐水中大部分的汞首先要在处理厂采用离子交换法予以除去，或者采用硫化汞沉淀法使汞在管道中沉淀下来。

对于一般沟渠或管道疏浚所产生的污泥，通常可在氧化塘内予以处理；而对于含汞废水处理厂的污泥，则应选择适当的掩埋地点予以掩埋处理。大体积的含汞废物（即石墨阳极、混凝土电解池盖板等）也应掩埋处理。离子交换处理所产生的汞吸附饱和树脂应与混凝土混合后作掩埋处理。

当然，以隔膜式电解池代替所有的汞电解池，即可完全消除由此所产生的含汞废物。

3.4.3 排放标准

加拿大

根据《清洁空气法》，加拿大渔业和环境部于1977年7月6日颁布了氯碱工业汞污染物国家排放标准条例。表4-1列出了按照上述条例而制订的氯碱制造工业排放标准。

然而，自1978年7月1日起已禁止从罐槽直接排放汞。此外，按同一个期限，由表4-1所列出的各种污染源排放汞

表 4-1 氯碱制造工业含汞废气排放标准 (加拿大)

汞 污 染 源	最大容许排放量
	(g/d·1000kg 额定产量)
电解室换气	5
溶蚀器排出的氢气	0.1
电解槽终端盒与罐槽的换气	0.1
蒸馏罐的排气	0.1

的总量不得超过1.68kg/d。

按上述条例的规定,正常提交污染监测报告的时间间隔不得超过三个月。部长还可要求企业就生产故障或事故,污染监控以及有关排入环境的废气样品等方面提出报告。

对于含汞废水,加拿大于1977年7月12日颁布了氯碱工业含汞废水管理条例,该条例是根据1970年修订的《渔业法》而制订的。上述条例容许此类废水排放,但对汞的排放量作了规定,即按每吨氯气产品计,任何一天内汞的排放量不得超过0.00250kg,根据有关工厂的标准产量即可对汞的排放总量进行计算。条例中给出了计算标准产量的方法。

该条例要求工厂主安装采样设备,以便采取每天的废水混合样品,测量并记录每天的废水流量,计算每天汞的实际排放量。具体地说,工厂必须按月根据工厂的生产运行、汞的物料平衡向部长提出一份详细的报告。该条例对于氯碱工业流出物中总汞的监测方法也做了规定。

联邦德国

根据1974年8月28日防治污染的《联邦法》而制订的大气质量控制技术指南,该国对氯碱生产汞污染物的排放做了限制,以每吨产品氯计其限制值为3g/t。

日本

在日本,控制含汞工业污染物是环境厅和国际贸易工业

部的职责。为此，环境厅规定工业废水的汞含量以1000t 废水计总汞不得大于50mg。

然而，国际贸易工业部采取了不同的控制方法。作为第一步，该部要求所有的含汞工艺废水实现封闭循环，并限定在1973年12月以前完成；第二步，则要求于1978年5月前完成以隔膜电解法代替汞电解法生产氯碱。

对于含汞固体废物，《固体废物控制法》规定的污泥和泥浆要求如下：

汞含量 (mg/kg)	可允许处理方法
≤ 0.005	掩埋
> 0.005	与混凝土混合，若汞的浸出率超过0.005mg/kg，则应把此混凝土砌块埋置于更大的砌块内

根据《海洋污染防治法》的规定，向海洋倾弃含汞污泥和泥浆必须符合以下条件：

汞含量 (mg/kg)	可允许处理方法
≤ 0.005	在3500m深度以下
> 0.005	与混凝土混合制成砌块，将砌块倾弃在潮流速度较低并少鱼的海域内；砌块的汞浸出率应低于0.005 mg/kg
而 < 2.0	

凡汞含量超过2mg/kg的污泥和泥浆必须予以处理或煅烧回收汞。

瑞典

对于氯碱生产中汞废气的排放，瑞典国家环境保护部提出了以下指标：

电解室换气

1g/t产品

氢气

0.5g/t产品

经过十年的努力，瑞典氯碱制造工厂向汞体排放的汞量减少了99%，而向大气排放的汞量则减少了将近90%。该国环境保护部的长远目标在于逐步实现无汞化工艺。按照这个部提出的要求，其中新建工厂必须采用隔膜式电解工艺，而现有工厂则要进行工艺改造，在5—7年内实现无汞化新工艺。

英国

该国1974年颁布的《工厂卫生与安全法》，并未对氯碱制造的排放限度加以规定。然而，“监察委员会”却对氯气的排放确定了一个假定限度值。这种为“监察委员会”所承认的限度值只是用以验证工厂是否采用了最佳实用技术。对于氯碱工厂而言，要完全杜绝氯气的排放仅是一个目标而已。事实上，要做到始终不排放氯气是难以实现的。因此，该国提出，当烟囱具有一定高度时，只要氯气浓度不超过75 ppm (V/V) (相当于0.023g/m³)，还是允许排放的。

英国环境部于1977年提出的《惯例法》对含汞废物的土地处理做了规定。该法规定，在正常情况下，于土地处理前，按每次埋地废物平均重量计，废物的总非烷基汞含量不得大于2%。此外，在土地处理过程中，控制目标在于使得1000m³中平均每公斤埋地废料含汞量不得大于4mg。若一旦超过4mg/kg这一要求时，则必须采取进一步的安全措施。

美国

按照《大气清洁法》，美国制订了氯碱制造工业有害大气污染物国家排放标准。由于汞是有害污染物，所以美国环境保护局根据上述法规制订了2300g/24h这一排放限制标准。

美国环境保护局根据1972年联邦水污染控制法修正案和

1977年《水清洁法》制订了无机化学工业氯碱生产工艺的排放标准 and 指标。

表4-2列出了排入通航水体的废水最佳实用技术限制，这是现有氯碱生产厂必须立即执行的标准。而表中所列出的最佳可行技术限制，则为现有工厂在1984年7月1日以前所必须达到的标准。这两种标准分别以汞电解法和隔膜电解法列出。表4-3给出了新建工厂排入通航水体的废水限制。对于现有工厂和新建工厂，凡需排入公共污水处理厂的废水，其排放限制分别列入表4-4和4-5。

表 4-2 现有氯碱生产厂排入通航水体的废水排放限制值
(美国) (kg/1000kg产品)

特 性	排 放 限 制			
	任何一日最大值		连续30天，日平均最大值	
	BPT	BAT	BPT	BAT
汞电解法：				
总悬浮物	0.64	—	0.32	—
总汞	0.00028	0.00023	0.00014	0.00010
总余氯	—	0.0032	—	0.0013
pH	5.0—9.0	—	6.0—9.0	—
隔膜电解法：				
总悬浮物	1.1	—	0.51	—
总铜	0.018	0.012	0.0070	0.0049
总铅	0.026	0.0059	0.010	0.0024
总镍	0.014	0.0097	0.0056	0.0037
总余氯	—	0.013	—	0.0073
pH	6.0—9.0	—	6.0—9.0	—

表 4-3 新建氯碱生产厂排入通航水体的废水排放限制值
(美国) (kg/1000kg产品)

特 性	排 放 限 制	
	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
汞电解法:		
总悬浮物	0.64	0.32
总汞	0.00023	0.00010
总余氯	0.0032	0.0019
pH	6.0—9.0	6.0—9.0
隔膜电解法:		
总悬浮物	1.1	0.51
总铅	0.0047	0.0019
总余氯	0.017	0.0079
pH	6.0—9.0	6.0—9.0

表 4-4 现有隔膜电解法氯碱生产厂排入公共污水处理厂的废水排放限制值
(美国) (mg/l)¹⁾

特 性	排 放 限 制	
	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
总铜	2.1 (0.018)	0.80 (0.0070)
总铅	2.9 (0.026)	1.1 (0.010)
总镍	1.6 (0.014)	0.64 (0.0056)

1) 当公共污水处理厂认为有必要对于将其工艺废水排入该厂的现有污染源提出更为严格的要求时, 可按本表括号内的限制值执行。

表 4-5 新建氯碱生产厂排入公共污水处理厂废水排放
限制值 (美国) (mg/l)¹⁾

特 性	排 放 限 制 值	
	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
汞电解法:		
总汞	0.11	0.48
隔膜电解法:		
总铅	0.53 (0.53) *	0.21 (0.21) *

1) 当公共污水处理厂认为, 有必要对于将其工艺废水排入该厂的新建污染源提出更为严格的要求时, 可按本表括号内的限制值执行。

* 原文表列两种限制值相同, 照例, 应相差1—2个数量级——译者注。

3.4.4 参考文献

- [1] Bouveng, H.O., Control of mercury in effluents from chlorine plants, *Pure and applied chemistry*, 29, 47—56 (1972) .
- [2] Buffa, L., *Review of environmental control of mercury in Japan*, Ottawa, Water Pollution Control Directorate, Rept. EPS 3-WP-76-7 (1976) .
- [3] Cuffe, S.T., Walsh, R.T. and Evans, L.B., Chemical industries, In: Stern, A.C., ed., *Air Pollution*, vol. IV, 3rd ed., New York, Academic Press, pp.784—788 (1977) .
- [4] Canada, Chlor-alkali mercury national emissions standards regulations, *Canada gazette*, part II, vol. III, No.14, pp.2985—2990 (1977) .
- [5] Canada, *Chlor-alkali mercury liquid effluent regulations*, Ottawa, Department of the Environment, Rept. EPS 1-WP-77-3 (1977) .
- [6] Marsh, P.L. and Sullivan, W.H., *Air pollution emissions and control technology, Chlor-alkali industry*, Ottawa, Department of the Environment, Rept. EPS 3-AP-75-6 (1976) .
- [7] Sweden, Statens Naturvardsverk, *Anvisningar for kontroll av miljöfarlig verksamhet vid klor-alkalifabriker enligt amalgammetoden*, Vällingby, Almannas Forlaget (1974) .
- [8] United Kingdom, *Mercury-bearing wastes*, London, Department of the Environment, HMSO, waste Management paper No.12 (1977) .
- [9] United States of America, *Development document for effluent*

limitations guidelines and standards for the inorganic chemical manufacturing point source category, US Environmental Protection Agency, Washington DC, US Government Printing Office, pp.33—36 (1982).

3.5 肥 料

肥料是含有氮、磷、钾这三种植物营养要素中的一种（单一肥料）或几种（复合肥料）的化合物。肥料是由氨、硝酸、硫酸、磷酸等原材料所制造的。对上述原料的生产，本节将不作讨论。

3.5.1 工艺概况

肥料可分为以下几种：过磷酸钙、重过磷酸钙、硝酸铵、硫酸铵、磷酸铵、尿素、颗粒肥料、以及钾肥等。

过磷酸钙（SSP）是由磷矿粉与硫酸反应所生成的。首先，在锥形反应器内，使磷矿粉与硫酸反应；随后，经缓缓移动的传送带，将所生成的浆状物移至熟化室内，使之迅速固化。为使其化学反应继续进行至完成，约需熟化2—6个星期。与过磷酸钙所不同的是，重过磷酸钙（TSP）是由磷矿粉与磷酸反应而得到的；而且，和过磷酸钙相比，其反应速率、固化速度要慢得多。

硝酸铵是以氨中和硝酸而制得。硫酸铵可由硫酸与氨反应，或者以碳酸铵与硫酸钙反应而制得。磷酸铵则以氨中和磷酸而生成。

尿素是由氨与二氧化碳在高温高压下合成的。

用于制造粒状化肥的原料决定于所指定的具体配方。该类化肥的制造工艺过程涉及到向造粒机（通常为转鼓式造粒机）投加原料的有关条件的控制。

钾肥包括有若干种钾盐，然而，世界上90%的钾碱是来

源于由无机钾盐所转化成的氯化钾。

3.5.2 污染源

由于磷矿石中含有4.5%的氟，因此在制造磷酸盐的过程中要释放出大量的氟化物。通常，通过湿式洗涤器可除去气体中的氟，随后以石灰中和除气器所排放的含氟废水。

硝酸铵的生产引起了氨、硝酸和硝酸铵的排放。这些排放物可藉以洗涤而去除。硫酸铵的生产则与此相反，其流出物仅是由于氨的事故性排放所造成的。然而，在磷酸铵的生产过程中，氨损失是相当大的，为此，用磷酸对气体处理，然后再对所释放出来的含氟气体作进一步洗涤处理。

尿素生产过程中的主要大气污染物是来自造粒塔的尿素粉尘，但可用湿式洗涤器予以净化。当对尿素溶液经急骤蒸发予以浓缩时，就产生了含有氨、二氧化碳、碳酸铵以及尿素的废水。

颗粒复合肥料的生产包括湿法和干法两个阶段，前者由反应器和中和器所组成，而后者则由造粒系统所组成。通常，对湿法阶段的废气先用酸进行洗气处理，以回收废气中的氨，然后再经进一步洗气处理，以去除废气中的氟化物、氮氧化物以及粉尘。由此所产生的洗涤器废水排入澄清池，以使其中的不溶性固体得以沉淀出来。至于颗粒复合肥料造粒过程中所排放的粉尘，则可经旋风除尘器、袋式除尘器、管式除尘器或者湿式洗涤器予以净化处理。

3.5.3 排放标准

印度

在印度标准IS : 2490的第Ⅷ部分（1976年）和第Ⅸ部分（1977年）中分别对来自磷肥、氮肥制造过程中所排放废水的

容许极限作了相应规定。表5-1和表5-2列出了这些容许极限。尽管这些排放极限并不具有法律效力，但根据1974年的《水污染的防治与控制法》制订的行业排放标准，已被许多州的主管局采用和执行。

**表 5-1 对排入地面水体的磷肥制造废水的
容许极限值（印度）**

特 性	容许极限值
溶解性磷酸盐（以P计）（mg/l）	5
溶解性氟化物（以F计）（mg/l）	15
pH	5.5—9

**表 5-2 对排入地面水体的氮肥制造废水的
容许极限值（印度）**

特 性	容许极限值
氨氮（以N计）（mg/l）	100
pH	5.5—9.5
砷（以As计）（mg/l） （新建工厂）*	0.2
砷（以As计）（mg/l） （现有工厂）*	0.1
游离氨（以NH ₄ 计）（mg/l）	5.0

* 本表中砷的排放容许极限，现有工厂比新建工厂还严，似不合理。译者注。

日本

根据1968年日本大气污染控制法修正案第五条的规定，对于过磷酸钙生产所造成氟的排放，其排放标准为15—20mg/Nm³。

英国

在1906年《制碱法》的被限定工厂一览表里已包括了化肥厂，即过磷酸钙制造厂以及颗粒化肥厂。

“监察委员会”公布了有关化肥厂的最佳实用技术资料

料。根据该资料，对于过磷酸钙制造过程中的排放物，其总酸度不得大于 $0.23\text{g}/\text{m}^3$ ，或其酸性气体的吸收效率必须高于99%；对于颗粒化肥制造过程中所排放的氯化氢，其排放浓度不得大于 $0.46\text{g}/\text{m}^3$ 。尽管上述限制值并不具有法律效用，但是，在一般情况下，这一标准可作为判断工厂是否采用最佳实用技术的所能容许排放的最大值。

美国

根据1970年大气清洁法修正案，美国政府提出了新建固定污染源的执行标准。现将美国环保局所颁布的肥料生产工业空气污染物排放标准列表为表5-3—表5-5：

表 5-3 新建肥料工厂总氟化物排放标准（美国）（ mg/l ）

污 染 源	污 染 物	排放水平	监测要求
湿法磷酸	总氟化物	$10\text{g}/\text{mg} (\text{P}_2\text{O}_5)$	无要求 质量流速以 P_2O_5 日进料量计；测定 洗涤系统总压力降
过磷酸	总氟化物	$5\text{g}/\text{mg} (\text{P}_2\text{O}_5)$	无要求 质量流速以 P_2O_5 日进料量计；测定 洗涤系统总压力降
颗粒重过磷酸钙仓库	总氟化物		无要求 质量流速以 P_2O_5 日进料量计；测定 洗涤系统总压力降
磷酸铵	总氟化物	$30\text{g}/\text{mg} (\text{P}_2\text{O}_5)$	无要求 质量流速以 P_2O_5 日进料量计；测定 洗涤系统总压力降
重过磷酸钙	总氟化物	$100\text{g}/\text{mg} (\text{P}_2\text{O}_5)$	无要求 质量流速以 P_2O_5 日进料量计；测定 洗涤系统总压力降

表 5-4 磷矿排放标准 (美国)

污 染 源	污 染 物	排放水平	监测要求
具有4t/h生产能力的设备 (3.6mg/h):			
干燥窑	粉尘	0.03kg/mg 进料	无要求
煅烧炉	粉尘	0.12kg/mg 进料	无要求
(非精选或掺和)			
精选	粉尘	0.055kg/mg 进料	无要求
干燥窑和	不透明度	10 %	连续, 当采用湿
煅烧炉			式洗涤器时除外
研磨机	粉尘	0.006kg/mg 进料	无要求
	不透明度	0 %	连续, 当采用湿
			式洗涤器时除外
地面矿石的运			湿式洗涤器; 需
输及贮存			测定其压力损失和
不包括:			液体所产生的分压
元素磷产品			测定干燥窑、煅烧
的生产或预			炉以及研磨机的进
加工			料速度

表 5-5 硫酸铵工厂排放标准 (美国)

污 染 源	污 染 物	排放水平	监测要求
位于己内酰胺聚合副产物、合成以及焦炉副产物	粉尘	0.15kg/mg	无要求
生产区的硫酸铵干燥器	不透明度	15 %	无要求
			测定相应产量的质量流速或重量; 并测定控制系统的总压力降

根据1972年美国水污染控制法修正案和1977年《水清洁法》，美国环保局发布了对于肥料生产点污染源一类工艺废水的排放标准和指标。这些标准和指标包括了现有的和新建的肥料厂。对于现有肥料工厂，要求在1977年7月1日前实行最佳实用技术标准，并要在1984年7月1日以前实现最佳可行技术标准。对于新建肥料工厂，则应执行新污染源执行标准。此外，若此类工厂的工艺废水是排入公共污水处理厂，则必须达到新污染源预处理标准。

有关排放标准和指标涉及到以下几种化肥的生产：

磷酸盐——此类排放标准和指标适用于过磷酸钙、重过磷酸钙、磷酸铵、湿法磷酸和热法磷酸*等生产过程中所排出的工艺废水。该类化肥的废水排放限制示于表5-6。如表所示，此类废水的最佳实用技术、最佳可行技术以及新污染源执行标准这三种标准，在内容上是相同的。

通常，磷酸盐生产厂不得向通航水体排放各种工艺废水污染物。不过，却允许现有工厂排放来自硫酸钙贮存堆流出装置的污水，因为这些装置单独运行或与循环水系统联合运行。无论何时，不管是因长期降雨或因突发性暴雨，一旦其水位上涨到足以引起巨浪时，即可允许工厂排放磷酸盐生产工艺废水。根据最佳实用技术标准，若允许这样的排放，与其巨浪能力相应的径流量应相当于十年一遇的24小时最大降雨量。同样，按最佳可行技术和新污染源执行标准要求，则应相当于25年一遇的24小时最大降雨量。任何这样的排放均应达到表5-6规定的排放限制。因此，要对排放的污染物进行预处理。不过，若其他项目达标，则对总悬浮物可不作要求。

* 原文为“Sul Furic acid by Sulfur burning”可能误写——译者注。

**表 5-6 生产磷酸盐的现有工厂和新建工厂的污水
排放限制值 (美国) (mg/l)**

特 性	日最大值	连续30天, 日平均最大值
总磷 (以P计)	105.0	35.0
氟化物	75.0	25.0
总悬浮物	150.0	50.0

尿素——表 5-7 列出了根据最佳实用技术标准所确定的现有尿素生产工厂的排放限制值。表 5-8 则给出了现有工厂的最佳可行技术标准, 及新污染源排入可航行水体或排入公共污水处理厂所相应的排放限制值。

**表 5-7 现有尿素生产厂最佳实用技术排放限制值
(美国) (kg/1000kg产品)**

工 厂	特 性	日最大值	连续30天日平均最大值
产品为液体尿素	氮 (以N计)	0.95	0.48
	有机氮 (以N计)	0.61	0.33
产品为颗粒尿素	氮 (以N计)	1.18	0.59
	有机氮 (以N计)	1.48	0.80

**表 5-8 现有或新建尿素生产厂最佳可行技术、新污染源
执行标准及新污染源预处理标准排放限制值
(美国) (kg/1000kg产品)**

工 厂	特 性	日最大值	连续30天, 日平均最大值
产品为液体尿素	氮 (以N计)	0.53	0.27
	有机氮 (以N计)	0.45	0.24
产品为颗粒尿素	氮 (以N计)	0.53	0.27
	有机氮 (以N计)	0.86	0.46

硝酸铵——表 5-9 示出生产各种形态硝酸铵的现有工厂相应的最佳实用技术排放限制。至于对于现有工厂的最佳可行技术限制，对新建工厂的新污染源执行标准以及新污染源预处理标准限制，则列于表 5-10 中。

表 5-9 现有硝酸铵生产厂最佳实用技术排放限制值
(美国) (kg/1000kg 产品)

特 性	日最大值	连续 30 天日平均最大值
氨 (以 N 计)	0.73	0.33
硝酸盐 (以 N 计)	0.67	0.37

表 5-10 现有和新建硝酸铵生产厂新污染源执行标准及新污染源预处理标准排放限制值
(美国) (kg/1000kg 产品)

特 性	日最大值	连续 30 天日平均最大值
氨 (以 N 计)	0.08	0.04
硝酸盐 (以 N 计)	0.12	0.07

硫酸铵——由合成法或由焦炉副产物回收生产硫酸铵所产生的工艺废水，均不得排入通航水体。对于排入公共污水处理厂的新建工厂废水中氨(以 N 计)的排放限度为 30mg/l。

混合肥料产品——无论是现有工厂，还是新建工厂，均不得向通航水体排放工艺废水及污染物。对于排入公共污水处理厂的新建工厂的废水，其相应的排放限制值如下：

氨 (以 N 计) 30mg/l

总磷 (以 P 计) 35mg/l

氨——现有合成氨厂的最佳实用技术及最佳可行技术排放标准如表 5-11 所示。至于新污染源执行标准及新污染源预处理标准则示于表 5-12 中。

表 5-11 现有合成氨厂排放标准 (美国)
(kg/1000kg产品)

特 性	日最大值		连续30天日平均最大值	
	BPT	BAT	BPT	BAT
氨(以N计)	0.185	0.05	0.0625	0.025
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0

**表 5-12 新建合成氨厂新污染源预处理标准
和新污染源执行标准的排放标准
(美国) (kg/1000kg产品)**

特 性	日最大值	连续30天日平均最大值
氨(以N计)	0.11	0.055
pH	6.0—9.0	6.0—9.0

硝酸——此处所列出的排放标准和指标仅适用于浓度不超过68%的硝酸生产工艺废水的排放。现有硝酸生产厂之间的差别就在于是以液氨，还是以氨气为原料。表5-13示出现有硝酸生产厂最佳实用技术及最佳可行技术的排放标准。而新建工厂的新污染源执行标准及新污染源预处理标准则示于表5-14中。

表 5-13 现有硝酸厂排放标准 (美国)
(kg/1000kg产品)

工 厂	特 性	日最大值		连续30天，日平均最大值	
		BPT	BAT	BPT	BAT
以氨气为 原料	氨(以N计)	0.007	0.0045	0.0007	0.00045
	硝酸盐(以N计)	0.33	0.17	0.044	0.023
以液氨为 原料	氨(以N计)	0.08	0.08	0.008	0.008
	硝酸盐(以N计)	0.33	0.17	0.044	0.023

**表 5-14 新建硝酸厂新污染源执行标准和
新污染源预处理标准的排放标准
(美国) (kg/1000kg产品)**

特 性	日最大值	连续30天, 日平均值
氮(以N计)	0.0045	0.00045
硝酸盐(以N计)	0.17	0.025

3.5.4 参考文献

- [1] Bingham, E.C., *Control of air pollution from fertilizer production*. In: Noll, K. and Duncan, J., eds., *Industrial air pollution control*, Ann Arbor, Mich., Ann Arbor science, pp. 263—274 (1973).
- [2] Chakrabarty, R.N. and Arceivala, S.J., *Disposal of wastes from fertilizer factories*, *Environmental health*, 13, 1—18 (1971).
- [3] Indian Standards Institution, *Tolerance limits for industrial effluents discharged into inland surface waters. Phosphatic fertilizer industry*, New Delhi IS: 2490, part VIII (1976).
- [4] Indian Standards Institution, *Tolerance limits for industrial effluents discharged into inland surface waters. Nitrogenous fertilizer industry*, New Delhi IS: 2490, part IX (1977).
- [5] Japan Environment Agency, *The quality of the environment in Japan*, Tokyo (1981).
- [6] Jarrault, P., *Normes de qualité d'air et de rejets de polluants dans différents pays du monde*, Paris, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (1976).
- [7] Koziorowski, B. and Kucharski, J., *Industrial waste disposal*, Oxford, Pergamon Press, pp.142—151 (1972).
- [8] Muehlberg, P.E., Reding, J.T., Shepherd, B.P., Parsons, T. and Wilkins, G.E., *Industrial process profiles for environmental use, Chapter 22, The Phosphate rock and basic fertilizers industry*, Cincinnati, Ohio, US Environmental Protection Agency, EPA-600/2-77-023v (1977).
- [9] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Major air pollution problems: The Japanese experience*, Paris, p.37 (1974).

- [10] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Emission control costs in the fertilizer industry*, Paris (1977).
- [11] United Kingdom, *Industrial air pollution 1975*, London, Health and Safety Executive, HMSO, p.56 (1977).
- [12] United Nations Industrial Development Organization, *Guide to pollution control in fertilizer plants*, New York, Fertilizer Industry Series Monograph No.9 (1977).
- [13] Weber, H.H., Measures against water pollution in industries producing basic inorganic chemicals including fertilizers, *Pure and applied chemistry*, 19, 67—71 (1972).
- [14] United States of America, *Fertilizer manufacturing point source category*, Code of Federal Regulations, Protection of Environment, Title 40, parts 400 to 424, revised as of July 1, 1981, part 418, Washington DC, US Government Printing Office, pp.466—484 (1981).
- [15] United States of America, *Standards of performance for new stationary sources-Vol. I: Introduction, summary and standards*, Washington DC, US Environmental Protection Agency, EPA/340/1-82-005a (1982).

3.6 盐酸、硝酸和硫酸

盐酸、硝酸和硫酸均为大规模生产的最重要的无机化学制品。

3.6.1 工艺概况

盐酸——该酸主要是作为有机化合物氯化反应的副产物而得到的。另外，通过氯化钠与硫酸的反应（盐法）或将氢气与氯气直接化合也可制取盐酸。

硝酸——通过加压法可以生产硝酸。当采用该法时，首先是于高温、高压条件下，使空气和氮气通过催化床，而制得一氧化氮，接着，氧化所得到的一氧化氮，将其转化为二氧化氮和三氧化二氮；以稀硝酸吸收混合气体可制得50—70%

的硝酸；再将浓硫酸加入该硝酸中，进行蒸馏，经过进一步浓缩即可获得98%的硝酸。还有一种直接制取浓硝酸的方法，即将氨氧化为三氧化二氮后，借助冷冻使其冷凝，再将三氧化二氮与水或稀硝酸以及氧气放在一起经过热压处理，也可得到98%的硝酸。

硫酸——硫酸主要是由接触法而生产的。该法通常是把燃烧硫磺所得到的二氧化硫经过催化转化为三氧化硫，再用浓硫酸吸收。

3.6.2 污染源

在制造盐酸的各种方法中，都是采用水或者是采用稀盐酸吸收氯化氢气体的。因此，生产过程中氯化氢的大部分损失可以通过吸收塔尾气的监测分析而计算出来。

作为硝酸生产，其主要污染源是以一氧化氮和二氧化氮所组成的稀酸生产尾气。通常，藉助于催化还原、吸附或吸收等方法可控制此类污染物的排放。

以二氧化硫和酸雾组成的吸收塔尾气是硫酸生产过程中的主要污染源，尾气中的二氧化硫可采用氨水或过氧化氢溶液洗涤而除去。至于尾气中的硫酸雾则可通过纤维除雾器与电滤器相结合，或采用最有效的方法，即用纤维除雾器与高效管式除雾器相结合而予以除去。

3.6.3 排放标准

澳大利亚

澳大利亚国家卫生与医药研究委员会提出了空气污染物国家标准。这些标准被推荐给法定的主管当局，以作为判断采用最佳实用技术后所排放污染物达到的浓度，并将此类标准作为所有新建企业和有关设备进行设计的依据。目前，国

例中去。表6-1列出了制酸工业的建议排放标准。

家的各级政府正逐步地把这些标准纳入到新建工厂的管理条

表 6-1 大气排放标准：制酸工业
(澳大利亚)

污 染 物	污 染 源	标 准
硫化氢	任何工业行业或加工过程	5 mg/m ³
硫酸雾和 二氧化硫	任何工业行业或加工过程	0.1g/m ³ (以SO ₂ 计)
硝酸或氮氧化物	硝酸厂	2.0g/m ³ (以NO ₂ 计)
	硫酸厂	1.0g/m ³ (以NO ₂ 计)
	除去硝酸厂、硫酸厂以及煤气火力发电站以外的任何工业行业或加工过程	0.5g/m ³ (以NO ₂ 计)
氮氧化物	煤气火力发电站	0.35g/m ³ (以NO ₂ 计)

法国

根据法国1974年7月31日《通令》的规定，在正常条件下，在硝酸工厂排放气体中的硝酸含量，取2小时平均值，不得大于4.5kg/t(100%硝酸)。作为例外情况，可允许硝酸排放量超过上述限定值，但其超标连续时间不得超过48小时，或在任何一年内总的超标排放时间不超过400小时。并且，在任何情况下，都不得超过6kg/t(100%硝酸)这一限定值。

联邦德国

根据联邦德国1974年8月28日关于污染防治的《联邦法》而制订的1974年大气质量控制技术指南，该国规定了三种酸生产过程的排放限制，如表6-2所示。

表 6-2 大气排放标准：制酸工业（联邦德国）

污 染 物	标 准
盐酸（直接化合法）	10 mg/Nm ³
硝酸	1—2g/Nm ³ （排烟必须为无色）
硫酸：	
SO ₂ 含量8—8%（体积）	0.4kg/1000kg SO ₂
转化率大于99%	
SO ₂ 含量小于97%（体积）	0.6kg/1000kg SO ₂
转化率大于97%	

日本

根据日本1968年空气污染控制法修正案第三条的条款，对于氯化氢所规定的排放标准为80mg/Nm³。

瑞典

瑞典国家环境保护部对硫酸厂颁布的排放指标如下：

二氧化硫 5kg/1000kg酸

英国

根据英国1906年《制碱法》所提出被限定工厂一览表中业已包括了盐酸、硝酸和硫酸生产厂。1974年该国颁布的《劳动卫生与安全法》也包含有此类工厂排放的两种法定限制。此外，监察委员会还规定了一种假定限度，这利限度通常被用于证明在正常情况下，工厂是否采用了最佳实用技术。表6-3中列出了制酸工业的排放限制。

表 6-3 大气排放标准：制酸工业（英国）

污 染 物	法定限制	假定限度
盐酸	0.46g/m ³	—
硝酸	—	氮氧化物1000ppm (V/V)
硫酸（所有新建接触法生产厂）	—	以酸性气体形式逸散到空气中去的硫不得大于燃烧硫的0.5%
硫酸的冷凝和蒸馏	总酸度——3.15g/m ³	

美国

根据美国1970年的空气清洁法修正案,美国环境保护局颁布了新建和改建的硫酸和硝酸工厂的排放标准,如表6-4所示。

鉴于人们对于排放废水样品中污染物浓度及其毒性的观测结果还不足以说明有必要制订相应的国家法规,因此,在美国至今尚未提出有关盐酸、硝酸和硫酸生产废水排放标准。

表 6-4 新建硫酸和硝酸厂的排放标准 (美国)

污 染 源	污 染 物	排 放 水 平	监 测 要 求
硝酸厂 工艺设备	不透明度 NO_x	10 % 1.5kg/mg	无要求 连续监测 按日和小时生产量
硫酸厂 工艺设备	SO_2 酸雾 不透明度	2kg/mg 0.075kg/mg 10 %	连续监测 无要求 无要求

3.6.4 参考文献

- [1] Cuffe, S.T., Walsh, R.T. and Evans, L.B., Chemical industries. In: Stern, A.C., ed., *Air pollution*, vol. IV, 3rd edition., New York, Academic Press, pp.738—763(1977).
- [2] France, Circulaire du 31 juillet 1974 relative aux nuisances des ateliers d'acide nitrique, *Journal Officiel de la Republique Francaise*, 20 November 1974.
- [3] Grundy, R.D., Legislative and regulatory trends regarding air pollution control and Prevention. In: Ross, R.D., ed., *Air Pollution and industry* New York, Van Nostrand Reinhold, pp.79—227. (1976).
- [4] Hart, S.J., *The role of ILM Alkali and Clean Air Inspectorate*, Brighton, National Society for Clean Air (1978).

- [5] Terrault, P., *Normes de qualité d'air et de rejets de Polluants dans différents Pays du monde*, Paris, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (1976).
- [6] Japan Environment Agency, *The quality of the environment in Japan*, Tokyo (1981).
- [7] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Major air Pollution Problems; The Japanese experience*, Paris (1974).
- [8] Sweden, Statens Naturvårdsverk, *Air Pollution Problems at stationary sources in Sweden*, Vällingby, Almqvist & Wiksell (1971).
- [9] United Kingdom, *Industrial air Pollution 1975*, London, Health And Safety Executive, HMSO (1977).
- [10] United Nations Industrial Development Organization, *Guide to Pollution control in fertilizer Plants*, New York, Fertilizer Industry Series Monograph No.9 (1977).
- [11] United States of America, *Development document for effluent limitations, guidelines and standards for the inorganic chemicals manufacturing Point source category*, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, US Government printing Office, pp.33—36 (1982).
- [12] United States of America, *Standards of performance for new stationary sources-Vol. I: Introduction, summary and standards*, Washington DC, US Environmental Protection Agency, EPA/340/1-82-005a (1982).

3.7 有机化学工业

有机化学产品涉及到的化合物范围很广，通常是指那些石油化学制品的衍生产品。许多这样的化合物是被用作塑料、合成纤维、染料、医药以及表面活性剂等生产的中间体。

3.7.1 工艺概况

由于此类工业所生产的化合物为数众多，而且所采用的

生产工艺各不相同，例如有酯化、皂化、氧化、磺化、氯化、硝化、缩合、还原、脱氢……等等，所以本节就不能加以详细介绍了。

3.7.2 污染源

有机化工厂的主要污染问题是因废水中所含有的污染物所引起的。生产所用的原材料、中间体、最终产品以及可能有毒的副产品等都会污染废水，例如磺化作用的硫醚、丙烯腈生产的氰化物、苯酚等就是这样。此外，如油类、悬浮性固体以及催化剂等也会引起废水污染问题。

通过氯气或过硫酸可以氧化除去废水中的氰化物。至于废水中的酚，既可通过化学氧化、活性炭吸附处理，也可借助于溶剂萃取或生化法予以除去。对于悬浮物则可用混凝剂使之沉淀出来。

3.7.3 排放标准

印度

表7-1列出了由印度国家标准IS:2490第VI部分(1976年)所规定的染料和染料中间体制造工业排入地面水体的废水容许极限。尽管这些容许极限并不具有法律效力，但按照1974年《水污染防治控制法》的要求，为了控制水的污染，许多州的主管局业已采用和执行了这些容许极限，特别是被用以建立行业排放标准。

此类排放标准是以那些不仅在技术上，而且在经济上也适用于印度情况的污染物处理技术为基础的。政府曾要求在1981年对该标准重新进行审查和修订。这种审查必须以已发展改进的污染处理技术为根据，因为经改进的处理技术和过去相比，不仅效率高，经济上也更为实用了。

表 7-1 染料和染料中间体工业排入地面水污染物

容许排放极限 (印度)

特 性	容许极限
pH	5.5-9.0
悬浮物 (mg/l)	100
锌 (以锌计, mg/l)	5

美国

根据1972年联邦水污染控制法修正案, 美国环境保护局发布了有机化学工业点污染源的排放限制。这些排放限制仅适用于包括丁烯氧化脱氢的各种生产丁二烯的生产工艺废水的排放。对于现有工厂, 其限制是按照最佳实用技术和最佳可行技术分别加以规定的。不过, 最佳实用技术限制是必须立即执行的标准, 而最佳可行技术标准则不得晚于1983年7月执行。至于新建工厂则应按最佳可行技术标准执行。表7-2列出这些排放限制值。

表 7-2 以丁烯氧化脱氢法生产丁二烯的工厂排放限制值

(美国) (kg/1000kg产品)

特 性	排 放 限 制			
	任何一日最大值		连续30天, 日平均最大值	
	BPT	BAT	BPT	BAT
COD	—	7.8	—	4.2
BOD ₅	2.3	0.57	1.0	0.27
总悬浮物	2.3	0.94	1.0	0.50
pH	6.0-9.0	6.0-9.0	6.0-9.0	6.0-9.0

3.7.4 参考文献

(1) Colas, L., Measures against water pollution in the production

of organic chemicals from sources other than petroleum, *Pure and applied chemistry*, 29, 93-100 (1972).

- [2] Indian Standards Institution, *Tolerance limits for industrial effluents discharged into inland surface waters, Dyestuff and dye intermediate manufacturing industry*, New Delhi, IS: 2430, part VI (1976).
- [3] Liepins, R., Mixon, F., Hudak, C. and Parsons, T.B., *Industrial process profiles for environmental use, Chapter 6, The industrial organic chemicals industry*, Cincinnati, Ohio, US Environmental Protection Agency, EPA-600/2-77-023f (1977).
- [4] United States of America, *Organic chemicals manufacturing point source category*, Title 40, part 414, Code of Federal Regulations, Washington DC, US Government Printing Office, pp. 205-208. (1977).

3.8 钢铁工业

从本质上说,钢铁工业的任务就是首先把铁矿石转换为铁,再由铁冶炼成钢。对于采掘矿石的有关过程、钢制品的生产加工以及特种合金钢的生产将不在本节内加以讨论。

3.8.1 工艺概况

在高炉内通过焦炭的还原作用可把铁矿石转变为生铁。通过气体还原剂的直接还原作用也可由矿石得到高纯度的海绵铁。由于在直接还原法方面有关污染问题的参考资料很少,而且作为炼铁的主要途径仍然是高炉还原法,所以本节仅介绍高炉制铁法的有关情况。

为便于高炉冶炼,首先要在焦炉中使具有一定质量要求的煤转化为冶金焦炭。此外,还要烧结铁矿石,使之球化,以便于加入高炉中去。在炼钢的过程中,为降低高炉生产的生铁的碳含量,并去除其中不必要的杂质,而采用了各种类型的炼钢炉。

3.8.2 污染源

炼焦——在焦炉群中煤被转化为焦炭。在这过程中，煤在隔绝空气的条件下被加热至一定的温度以把其中大部分的挥发性物质、水以及硫分驱除出去，随后排焦，并用水将其猝灭。熄焦水是反复循环的。炼焦厂的全部颗粒物中约有60%是由焦炉加料过程中产生的，30%则由焦炉卸料时产生。熄焦过程往往使蒸气的含尘量提高并产生大量的飞沫，同时还产生有较大毒性的废水。为减少炼焦过程所产生的颗粒污染物，可采用各种不同的工艺改革，或者采用气体洗涤器。对于熄焦过程所产生的废水可用生化法予以处理。

矿石制备——在矿石烧结过程中，首先将湿的矿石与粉碎后的焦炭以及助熔剂均匀混合，置于可穿透的移动炉篦上，随后点火，使空气穿过混合物而进入分配室（空气室），同时生成了熔化的团块（烧结块），将其冷却、粉碎并进行筛选，以期得到适于高炉装料的烧结矿石。

由空气室排出的废气中含有夹杂粉尘颗粒的一氧化碳、硫氧化物和挥发性污染物。采用机械除尘可使粉尘重力沉降而去除。若采用湿式除尘器不仅可以去除粉尘，还可以去除其中的硫氧化物。当对烧结矿石进行粉碎、筛选时，还有在装卸原材料的过程中，也会产生其它粉尘的排放。

造粒过程产生的粉尘量很少。

生铁制造（炼铁）——在此生产过程中，首先将烧结矿石与焦炭、助熔剂一起装入高炉的顶部，同时由高炉底部送入具有一定压力的热空气。随着物料在炉内不断下降，烧结矿石主要为焦炭的部分燃烧而产生的一氧化碳所还原，当高炉气体（煤气）由高炉顶部排出时，铁水由炉底放出。

由于排出的高炉煤气带有粉尘，因此需经过多级捕集系

统净化后排放。出铁（排渣）也是颗粒物污染源，该污染物可采用袋式除尘器予以去除。高炉煤气净化过程产生的洗涤水不仅含有高浓度的悬浮物，而且含有一定浓度的氰化物。前者可通过沉降和增稠予以分离，而后者则可通过曝气和生物过滤法予以去除。

炼钢——当把生铁中所含有的大部分的碳氧化，即可使生铁转变成钢。通常这一氧化作用是以氧气来完成的。炼钢炉主要有三种类型：

平炉：这是一种传统的炼钢炉。在平炉里，由其一端引入预热的空气和燃料，而由炉子的另一端排出废气。若采用氧气喷枪，其炼钢的生产率会有明显的提高。但这样做，不仅会使平炉整个运行期间排放粉尘，而且粉尘的排放量也有显著增加。当将静电除尘器与高效涤气器相结合进行处理时，即可有效地去除此种粉尘。

电弧炉：在此类炼钢炉里，电流从一个电极流向另一个电极，而使炉料熔化。为提高生产率，也可采用吹氧工艺。尽管吹氧要增加炉子粉尘的排放量，但可采用湿式除尘器加以净化处理。

氧气顶吹炉：用于炼钢的氧气顶吹炉有各种类型，但其炉温都相当高，以使炉内大量的铁得以挥发。在其后冷却和氧化过程中，会产生由铁氧化物颗粒构成的棕色烟雾。这种烟雾可用静电除尘器、袋式除尘器以及高效湿式除尘器等加以消除。此外，在热金属的传输、装料和出钢过程中，也散发一定的粉尘污染物，通过布袋织物过滤器或湿式除尘器可加以去除。此处湿式除尘器产生的高浓度悬浮物的洗涤水，可通过沉降分离和过滤的方法加以净化。

3.8.3 排放标准

加拿大

该国环境部于1975年颁布了冶金焦炭制造工业国家排放指标，如表8-1所示。

表 8-1 冶金焦炭制造工业排放指标
(加拿大)

污 染 源	排 放 指 标
装炉	颗粒物100g/t (干焦炭)
推焦	颗粒物0.46g/Nm ³
熄焦	颗粒物50g/t (干焦炭)
破碎和筛选	颗粒物0.040g/Nm ³ (气体净化装置下风向)
焦炉群	颗粒物0.009g/Nm ³ (排放气体内)
燃烧焦炉煤气	SO ₂ 1300g/t (干焦炭)

法国

法国自然保护和环境部部长针对铁矿石烧结厂和采用吹氧法的炼钢厂的污染，分别于1972年7月24日和1973年3月8日发布了通令。这些通令既适用于所有的新建工厂，也适用于正在进行改造的现有工厂。对于那些群众意见很大的污染严重的现有工厂，上述通令是其改造的目标。通常，这些通令是由政府、工业部门以及污染控制设备制造单位的代表共同拟定的。

铁矿石烧结厂——在正常条件下，排入大气中废气颗粒物含量不得大于0.150g/Nm³。考虑到某些具体情况，可允许颗粒污染物含量高于0.5g/Nm³，但每年这种非正常排放时间累计不得超过200小时。

吹氧炼钢厂——由吹氧钢厂排出的气体不得带有明显的

颜色，同时其颗粒污染物含量不得超过 $0.120\text{g}/\text{Nm}^3$ 。当因故颗粒污染物含量达不到上述要求时，则不允许继续冶炼下一炉钢，直至气体净化装置以所要求的效率再次运转起来为止。然而，总还有例外的情况，如这种超标排放所造成的污染还不致对位于该工序下风向的有关生产部门的设备和操作人员产生直接危害，则可允许该工序继续运转一定时间。

联邦德国

根据1974年8月28日《联邦法》，制订了1974年大气质量控制技术指南，该指南为防治污染而提出的有关钢铁工业排放要求如下：

炼焦厂——用于加热焦炭的煤气中硫化氢含量其小时平均浓度不高于 $1.5\text{g}/\text{m}^3$ ，或者其它硫化物的小时平均浓度不高于 $0.5\text{g}/\text{m}^3$ 。对于装炉过程中所产生的粉尘，必须达到的去除率应不低于90%。有时，可允许焦炉烟尘的光学密度超过林格曼（Ringelmann）二级要求，但应控制在短时间内。

铁矿石烧结厂——此类工厂的气体污染物中不得含有高于 $5\text{g}/\text{m}^3$ 的无机氟化物（以氟离子计）。

高炉——高炉废气的粉尘含量不得高于 $20\text{mg}/\text{m}^3$ ；当高炉煤气被烧掉时，则其粉尘含量可放宽至 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。若燃料中的硫分能被炉渣带走，则可对燃料中的含硫量不加限制。

炼钢炉——炼钢炉所产生废气中的粉尘含量不得高于 $150\text{mg}/\text{m}^3$ 。而废气中的一氧化碳必须加以利用、烧掉或作扩散处理。

日本

根据1968年《污染控制法》而制定了条例，该条例拟定的钢铁工业粉尘排放限制值如表8-2所示。

表 8-2 钢铁工业粉尘排放标准 (日本)

工厂类别	一般排放标准 (g/Nm^3)	特殊地区排放标准 (g/Nm^3)
高炉	0.10	0.05
转炉		
平炉		
烧结厂		
a) 排放量		
$< 40000 \text{Nm}^3/\text{h}$	0.40	0.20
b) 排放量		
$> 40000 \text{Nm}^3/\text{h}$	0.30	0.20
电炉		
a) 排放量		
$< 40000 \text{Nm}^3/\text{h}$	0.40	0.20
b) 排放量		
$\geq 40000 \text{Nm}^3/\text{h}$	0.20	0.10

瑞典

对于钢铁工业颗粒污染物的排放,瑞典国家环境保护部提出了以月平均值表示的排放控制指标,如表8-3所示:

表 8-3 钢铁工业颗粒污染物排放指标 (瑞典)

工厂类别	排放指标
高炉	0.3 kg/t
碱性吹氧炉	0.3 kg/t
烧结厂	
现有工厂	1.0 kg/t
新建工厂	0.5 kg/t
电弧炉	
现有工厂	0.6 kg/t
新建工厂	0.3 kg/t
其他生产类型	20—50 mg/Nm^3 (干燥气体) ¹⁾

1) 此值为实际采用的非正式指标。

英国

钢铁厂是1906年《制碱法》所确定的被限定工厂一览表中所列入的限制工厂。监察委员会规定了钢铁厂有关最佳实用技术的资料，其中有关颗粒污染物排放限制值列入表8-4中。尽管这些限制值并不具有法律效力，但这些数值一般是作为验证工厂是否采用最佳实用技术所能容许的最大值。

表 8-4 钢铁厂颗粒污染物排放限制值（英国）

污 染 源	排放限值 (g/m ³)
矿石制备和烧结	0.115
高炉	0.46
氧气法	0.115
热风化铁炉	0.115

凡尚未制订出明确限制值的地方，都必须采取处理措施以使污染降低至最小程度。因此，对于炼焦炉业已颁布了试行的法规。

美国

根据美国大气清洁法修正案，联邦政府被授权提出了新建固定污染源的执行标准。表8-5列出了美国环境保护局颁布的新建钢铁厂的执行标准。

根据1972年联邦水污染控制法修正案和1977年《水清洁法》，美国环境保护局发布了钢铁制造工业废水限制法令。经过钢铁工业生产工艺做彻底研究所得出的结果表明，该工业所包含的一系列工艺之间存在着很大的差别，以致有必要把这一工业划分为以下各个部门：

炼焦、烧结、炼铁、炼钢、真空脱气、
连续铸锭、热成型、清除氧化皮、
酸洗、冷成型、碱洗、热涂

表 8-5 新建钢铁厂执行标准
(美国)

污 染 源	污 染 物	排放水平	监测要求
碱性吹氧炉	颗粒物	50mg/Nm ³	无要求
	不透明度	10% (特殊情况 20%)	无要求 每个周期的时间, 排气转换率, 洗涤器压力损失 水补给压力
电弧炉	颗粒物	12mg/Nm ³	无要求
	不透明度		连续测定
	a) 控制装置	3%	
	b) 车间顶部	0%	
		(装料时 < 20% 出钢时 < 40%)	测定烟罩流速 测定DSE系统压力
粉尘输送装置	不透明度	10%	

针对上述钢铁工业的每个部门分别制订了相应的排放标准。对于排入通航水体的现有工厂，则要求其满足最佳实用技术排放标准。对于诸如总悬浮物、油类、脂类以及 pH 值等这样的常规污染物，现有工厂应于1984年7月1日前达到最佳通用技术所要求的标准。对于非常规的和有毒的污染物，则应于1984年7月1日前达到最佳可行技术排放标准。凡排入通航水体的新建工厂必须达到新污染源执行标准。对于排入公共污水处理厂的现有工厂的废水，则应在1985年5月27日前达到现有污染源预处理标准。对于排入公共污水处理厂的新建工厂的废水则应满足新污染源预处理标准。为举例说明所规定的排放标准，此处选择附属炼焦部门（钢铁工业用焦炭）的排放限制，列于表 8-6至8-12 中。凡用于炼铁高炉的焦炭则是将煤于隔绝空气的条件下加热而获得的。

**表 8-6 现有钢铁工业附属炼焦工厂排入通航
水体的BPT排放限制值
(美国)(kg/1000kg产品)**

特 性	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
总悬浮物	0.253	0.131
油和油脂	0.0327	0.0109
氨氮	0.274	0.0912
氰化物	0.0657	0.0219
酚类(4AAP)	0.00451	0.00150
pH	6.0—9.0	6.0—9.0

- (1) 考虑到带有湿法脱硫系统的附属炼焦厂会增加一定的废水排放量, 因此, 可允许提高限制值, 但不得超过规定值的11%。
- (2) 考虑到包括间接氨回收系统的附属炼焦厂在某种程度上会引变水量的增加, 可允许增大污染负荷量, 但不得超过有关限制值的27%。

**表 8-7 尚无物理-化学处理系统的钢铁工业现有附属炼焦
工厂排入通航水体的最佳可行技术排放限制值
(美国)(kg/1000kg产品)**

特 性	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
氨氮	0.0543	0.0160
氰化物	0.00638	0.00351
酚类(4AAP)	0.0000638	0.0000319
苯	0.0000319	—
萘	0.0000319	—
苯并(a)芘	0.0000319	—

- (1) 考虑到带有湿法除硫系统的附属炼焦工厂会增加一定的废水排放量, 因此可允许提高限制值, 但不得超过规定值的16%。
- (2) 考虑到包括有间接氨回收系统的附属炼焦厂在某种程度上会引起废水量的增加, 可允许增大污染负荷量, 但不得超过有关限制值的39%。

**表 8-8 带有物理-化学处理系统的钢铁工业现有附属炼焦
工厂排入通航水体的最佳可行技术排放限制值
(美国)(kg/1000kg产品)**

特 性	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
氨氮	0.0645	0.0322
酚类(4AAP)	0.0000859	0.0000430
苯	0.0000215	—
萘	0.0000215	—
苯并(a)芘	0.0000215	—

- (1) 考虑到带有物理-化学处理系统的附属炼焦工厂因采用湿法脱硫系统而导致废水排放量有一定程度的增加, 因此有必要对此类工厂增大污染负荷量, 但不得超过有关限制值的24%。

**表 8-9 现有附属炼焦工厂(钢铁工业)排入通航水体的
一般污染物最佳控制技术排放限制值
(美国)(kg/1000kg产品)**

特 性	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
总悬浮物	0.253	0.131
油和油脂	0.0321	0.0109
pH	6.0—9.0	6.0—9.0

- (1) 考虑到带有湿法脱硫系统的附属炼焦厂会增加废水的排放量, 因此, 可允许提高限制值, 但不得超过规定值的11%。
- (2) 考虑到包括间接氮回收系统的附属炼焦厂在某种程度上会引起废水量的增加, 可允许增大污染负荷量, 但不得超过有关限制值的27%。

表 8-10 钢铁工业新建附属炼焦工厂排入通航水体新污染源执行标准排放限值
(美国) (kg/1000kg产品)

特 性	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
总悬浮物	9.172	0.0894
油和油脂	0.00638	—
氨 氮	0.0543	0.0160
氰化物	0.0638	0.00351
酚类(4AAP)	0.0000638	—
苯	0.0000319	—
萘	0.0000319	—
苯并(a)芘	0.0000319	—
pH	6.0—9.0	6.0—9.0

- (1) 考虑到带有湿法脱硫系统的附属炼焦厂会增加一定的废水排放量, 因此, 可允许提高限制值, 但不得超过规定值的16%。
- (2) 考虑到包括间接氨回收系统的附属炼焦厂在某种程度上会引起废水量的增加, 可允许增大污染负荷量, 但不得超过有关限制值的39%。

表 8-11 钢铁工业现有附属炼焦工厂排入公共污水处理厂新污染源预处理标准排放限值
(美国) (kg/1000kg产品)

特 性	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
氨氮	0.0645	0.0322
氰化物	0.0172	0.00859
酚类(4AAP)	0.0430	0.0215

- (1) 考虑到带有湿法脱硫系统的附属炼焦厂会增加一定的废水排放量, 因此, 可允许提高限制值, 但不得超过规定值的24%。
- (2) 考虑到包括间接氨回收系统的附属炼焦厂在某种程度上会引起废水的增加, 可允许增大污染负荷量, 但不得超过有关限制值的58%。

表 8-12 钢铁工业新建附属炼焦工厂排入公共污水处理厂
新污染源预处理标准排放限制值
(美国) (kg/1000kg产品)

特 性	任何一日最大值	连续30天, 日平均最大值
氨氮	0.0645	0.0322
氰化物	0.0172	0.00859
酚类(4AAP)	0.0430	0.0215

- (1) 考虑到带有湿法脱硫系统的附属炼焦厂会增加一定的废水排放量, 因此, 可允许提高限制值, 但不得超过规定值的24%。
- (2) 考虑到包括间接氨回收系统的附属炼焦厂在某种程度上会引起废水量的增加, 可允许增大污染负荷量, 但不得超过有关限制值的58%。

3.8.4 参考文献

- [1] Bohus, O., Blast furnace gas cleaning by means of venturi washers. In: *Proceedings of Seminar on Air and Water Pollution arising in the Iron and Steel Industry*, Leningrad, USSR, 23—28 August 1971, United Nations Economic Commission for Europe, Geneva (1971).
- [2] Council of Europe, *Exchange of information on national regulations and practices in air pollution control*, Strasbourg, Committee of Experts on Air Pollution, EXP/Air (73) 4 rev.
- [3] Cooper, R.L. and Catchpole, J.R., Biological treatment of phenolic wastes. In: *The Iron and Steel Institute, Management of water in the iron and steel industry*, London, pp.97—102 (1970).
- [4] Davis, C.M., Pollution control legislation in the United Kingdom. In: *Commission of the European Communities, Quality of the environment and the iron and steel industry*, Oxford, pergamon Press, pp.51—72 (1977).
- [5] Debrie, J.P., Air pollution control in France. In: *Commission of the European Communities, Quality of the environment and the iron and steel industry*, Oxford, Pergamon Press, pp. 73—82 (1977).
- [6] Eickelpasch, D. and Theobald, W., Laws and official regulations

- concerning environmental protection in the Federal Republic of Germany. In : *Commission of the European Communities, Quality of the environment and the iron and steel industry*. Oxford, Pergamon Press, pp.83—95 (1977).
- [7] Federal Republic Of Germany, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, Bonn, *Gemeinsames Ministerialblatt*, p.426 (1974).
- [8] Flux, J.H., Dust and fume cleaning in iron and steel works. In : Nonhebel, G., ed., *Gas Purification processes for air pollution control*, London, Newnes-Butterworth, pp. 447—457 (1972).
- [9] Geny, P. and Dohen, E., Measures against water pollution in the iron and steel industry, *Pure and applied chemistry*, 29, 191—200 (1972).
- [10] Japan Environment Agency, *The quality of the environment in Japan*, Tokyo (1981).
- [11] Katari, V.S. and Gerstle, R.W., *Industrial Process profiles for environmental use: Chapter 24, The iron and steel industry*, Cincinnati, Ohio, US Environmental Protection Agency, EPA-900/2-77023a (1977).
- [12] Kemmer, F.N., Pollution control in the steel industry. In : Lund, H.F., ed., *Industrial pollution control handbook*, New York, McGraw-Hill, pp. 10-1 - 10—20 (1977).
- [13] Koziorowski, B. and Kucharski, J., *Industrial waste disposal*, Oxford, Pergamon Press, pp.76—80 (1972).
- [14] Organisation for Economic Co-operation and Development, *La pollution atmosphérique dans la Siderurgie*, Paris (1963).
- [15] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Major air pollution problems: The Japanese experience*, Paris (1974).
- [16] Organisation For Economic Co-operation And Development, *Emission control costs in the iron and steel industry*, Paris (1977).
- [17] Pullen, R.A. and Booth, J., Water for fume cleaning kaldor and electric arc furnaces, In : *The Iron and Steel institute, management of water in the iron and steel industry*, London, pp.63—71 (1970).
- [18] Speight, G.E. and Davis, C.M., Review of water supplies and effluent disposal. In : *The Iron and Steel Institute, management of water in the iron and steel industry*, London, pp.1—6 (1970).

- [19] Steiner, B., Particulate emission control in the steel industry. In: Noll, K. and Duncan, J., eds., *Industrial air pollution control*, Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science, pp.163—170 (1973).
- [20] Steiner, B.A., Ferrous metallurgical operations. In: Stern, A. C., ed., *Air pollution*, vol.IV, 3rd ed., New York, Academic Press, pp.890—929 (1977).
- [21] The British Carbonization Research Association, *Practical suggestions for the reduction of the emission of smoke, dust and grit at coke ovens*, 3rd edition., Chesterfield, Special Publication 5 (1974).
- [22] Twyford, R.J. and Harrison, D.A., Treatment of blast-furnace gas-cleaner effluent. In: *The Iron and Steel Institute, management of water in the iron and steel industry*, London, pp.58—62 (1970).
- [23] United Kingdom, *Industrial air pollution 1975*, London, Health And Safety Executive, HMSO, p.57 (1977).
- [24] United Nations, *Air pollution by coking plants*, New York, ST/ECE/COAL/36 (1968).
- [25] United States of America, *Standards of performance for new stationary sources - Vol. I: Introduction, summary and standards*, Washington DC, US Environmental Protection Agency, EPA/340/1-82-005a (1982).
- [26] United States of America, Iron and steel manufacturing point source category, effluent limitations pretreatment standards and new source performance standards, *Federal Register*, vol. 47, No.103, May 27 1982.
- [27] Verein Deutscher Ingenieure, *Staubauswurf, Eisenhüttenwerke, Hochofen*, Düsseldorf, VDI 2099 (1959).
- [28] Verein Deutscher Ingenieure, *Auswurfbegrenzung, Hochofenbetrieb, Erzsinteranlagen, Saugzugpfannen und Bandanlagen*, Düsseldorf, VDI 2095 (1963).
- [29] Verein Deutscher Ingenieure, *Auswurfbegrenzung von Staub beim Löschen von Koks, Kokereien und Gaswerke*, VDI 2303 (1966).
- [30] Verein Deutscher Ingenieure, *Staubauswurfbegrenzung, Stahlwerksbetrieb, brauner Rauch 1. Sauerstoffaufblasverfahren, Konverter*, Düsseldorf, VDI 2112 (1966).
- [31] Verein Deutscher Ingenieure, *Entwurf: Staub und Teernebel beim Fallen von Koksofen*, Düsseldorf, VDI 2302 (1970).

- [32] Verein Deutscher Ingenieure, *Auswurfbegrenzung, Schwefeldioxide, Koksofen Abgase*, VDI 2110 (1973).
- [33] Verein Deutscher Ingenieure, *Entwurf: Stahlwerksbetrieb, Elektrolichtbogenofen*, Düsseldorf, VDI 3165 (1975).
- [34] Verein Deutscher Ingenieure, *Entwurf: Auswurfbegrenzung, Kokereien und Gaswerks, Sieb-, Brech- und Mahlanlagen*, Düsseldorf, VDI 2100 (1976).

3.9 金属表面处理

金属表面处理专业的范围极广，它适用于保护金属不受腐蚀、改进其性能或改善其外观。

3.9.1 工艺概况

在进行金属表面处理前，通常要进行预处理，以去除自然形成的氧化膜、腐蚀产物或保护油脂等。自然形成的氧化膜、腐蚀产物用机械方法（刷光、去锈、抛光、喷丸）或化学方法（酸洗、氢氧化钠去锈）除去，保护油脂用有机溶剂除去。

预处理之后可进行下面的任一种过程：

电镀

剥片

化学变化（阳极氧化、磷酸盐化、铬酸盐化）

金属涂层（镀锌、抗锈喷镀锌、扩散渗镀、热镀铝、

金属喷镀、热浸镀铝、真空金属喷镀）

加工（化学、电化学、腐蚀）

最后抛光

硬化

其它工艺过程（电积沉、化学镀）

3.9.2 污染源

每个单独的工艺过程都是特定的污染源，将产生多种多样的废水。在镀锌以前，用酸浸渍方法预处理，将增加含有高浓度铁盐的废酸浸渍液，该液体中和后产生不溶解的氢氧化物、铜及其合金的酸洗废液，含有高浓度的铜和少量锌。通常电镀产生含有溶解的铜、镍和锌，有时含有铬、镉或铅的酸性废液。阳极氧化产生许多废弃物，其中包括碱液和酸液、硝酸及硝酸盐、磷酸、含铬酸溶液，透明的阳极液（硝酸／磷酸／醋酸）以及含镍密封液。电解槽产生电解液（通常为硝酸钠和（或）氯化钠）、污泥、稀浆和由金属氧化物或氢氧化物构成的滤饼。最后，有一种硬化的方法是在一个含有熔融的氰化物、氯化物和碳酸盐的混合物热处理槽中对浸渍钢铁件进行热处理。这些热处理槽常常也含有钎，所产生的废水含有热处理槽排放物，水冷和漂洗液，油冷废油和泄漏的各种各样的含氰废水。

因为废水较为复杂，所以没有标准的处理方法，但一般用化学方法处理。这些方法包括碱性含氰废水与酸性含铬废水分离；用氯或次氯酸盐氧化破坏氰化物；利用亚硫酸氢钠或二氧化硫把六价铬还原成三价铬；使溶解的金属呈氢氧化物、碱式碳酸盐或硫酸盐形式沉淀。然后，沉降的固体在沉降槽中由于重力作用呈污泥状分离出来。来自热处理过程的含固体氰化物废水，可倾倒入海洋内、埋入地下或焚烧。

3.9.3 排放标准

加拿大

经渔业和环境部长批准，于1977年5月颁布了金属表面处理废水排放指标。必要时还可以制订较严格的地方或省级

要求。指标的目 的是将最佳实用技术用于控制加拿大所有金属表面处理厂的废水。指标中的废水质量标准反映了那种技术，并且是以联邦官员、省管理局和工业代表组成的特别工作组的建议为基础的。该指标不具有法律效力，只是陈述联邦政府认为符合渔业法1970年修订本要求的惯用处理方法。

就本指标而言，金属表面处理，包括下列各过程：电镀、电沉积、阳极氧化、电化学加工、电化学抛光、无电镀、铬酸盐和氰化物硬化（用熔融氰盐进行表面硬化）。金属表面处理的废水质量目标如表9-1所示。

表 9-1 金属表面处理废水水质目标（加拿大）

特 性	任何一日最大值
总悬浮物 (mg/l)	30
镉 (mg/l)	1.5
总铬 (mg/l)	1.0
铜 (mg/l)	1.0
锌 (mg/l)	2.0
铅 (mg/l)	1.5
镍 (mg/l)	2.0
可氧化的氰化物 (mg/l)	0.1
总氰化物 (mg/l)	3.0
pH	6.0—9.5

每个金属表面处理厂，厂长应安装取样设备和分析仪器，进行记录。每月向部长报告表9-1中列出的物质浓度和pH值，所供用的试验方法在指标中已做了规定。

联邦德国

铁的酸洗、镀锌、阳极氧化和硬化过程的废水指标，经整理后由国家水工作委员会颁布，列在表9-2中。

印度

在印度标准IS:2490第V部分（1974年）中，规定了排

表 9-2 金属表面处理工厂的排放指标 (联邦德国)

特 性	化 学 处 理 后 的 推 荐 值			
	铁的酸洗	镀锌	阳极氧化	硬化
可沉淀物 (mg/l)	0.3	0.3	0.3	0.3
pH	6.0—9.0	6.5—9.0	6.0—8.0	6.0—9.0
总铁 (mg/l)	2	2	—	—
总铬 (mg/l)	—	2	2.0	—
其中六价铬 (mg/l)	—	0.5	0.5	—
铜 (mg/l)	—	1	—	—
镍 (mg/l)	—	3	—	—
锌 (mg/l)	—	3	—	—
镉 (mg/l)	—	3	—	—
适于氯化的氰化物 (mg/l)	—	0.1	—	0.1
游离氯 (mg/l)	—	0.5	—	0.5
石油醚萃取 (mg/l)	—	10	—	10
氟离子 (mg/l)	—	—	20	—
亚硝酸盐离子 (mg/l)	—	—	—	20

入地表水的电镀废水容许极限值, 现列于表 9-3 中。这些极限值没有法律效力, 但在 1974 年《水防止污染法》指导下, 许多地方管理局为控制水污染, 特别在建立工业污水标准方面已采用和实施。

表 9-3 电镀废水排入地表水的容许值 (印度)

特 性	容 许 值
镉 (以 Cd 计) (mg/l)	2.0
镍 (以 Ni 计) (mg/l)	3.0
锌 (以 Zn 计) (mg/l)	5.0
pH	7.0—9.0
氰化物 (以 CN 计) (mg/l)	0.2
悬浮物 (mg/l)	30
六价铬 (以 Cr 计) (mg/l)	0.1
铜 (以 Cu 计) (mg/l)	3

意大利

1976年5月10日颁布的《防止水污染法》中,包括了可接受的新厂工业废水的极限值,其值是根据他们是否排入地表水或排入公共下水道而定。与金属表面处理有关的值列于表9-4中。

表 9-4 新建金属表面处理厂排放废水的允许极限值 (意大利)

特 性	排 放 极 限 值	
	排入地表水	排入公共下水道
pH	5.5—9.5	5.5—9.5
总悬浮物 (mg/l)	80	80—200
钡 (以Ba计) (mg/l)	20	—
镉 (以Cd计) (mg/l)	0.02	0.02
三价铬 (以Cr计) (mg/l)	2	4
六价铬 (以Cr计) (mg/l)	0.2	0.2
铁 (以Fe计) (mg/l)	2	4
镍 (以Ni计) (mg/l)	2	4
铅 (以Pb计) (mg/l)	0.2	0.3
铜 (以Cu计) (mg/l)	0.1	0.4
锌 (以Zn计) (mg/l)	0.5	1
氰化物 (以CN计) (mg/l)	0.5	1
氟化物 (以F计) (mg/l)	6	12
总磷 (以P计) (mg/l):		
排入公共下水道和地表水 (湖泊除外)	10	10
排入湖泊	0.5	0.5

废水排入地表水的现有工厂,三年内必须符合表9-4中规定的排入公共下水道的排放极限值,九年内必须符合表9-4中规定的排入地表水的排放极限值。废水排入公共下水道的现有工厂,三年内必须符合这种排放的要求。

新加坡

排放到公共下水道或河道的工业排放物 (一般指工业废

水)是通过工业污水条例(1976年)规定的通用标准控制的。工业废水的物理和化学特性,不应超过表9-5给定的允许限值。由公共事业管理局直接供水的河道定义为控制河道,但不包括用泵将水输入公共事业管理局干管的河道。

表 9-5 最终废水中金属的排放标准(新加坡)

特 性	排 放 标 准		
	排入公共下水道	排入河道	排入控制河道
pH	6—9	6—9	6—9
钡(mg/l)	10	5	5
镉(mg/l)	1.0	0.1	0.01
铬(三价和六价)(mg/l)	5.0	1	0.05
铁(mg/l)	50	20	1
镍(mg/l)	10	1	0.1
铅(mg/l)	5	0.1	0.1
铜(mg/l)	5	0.1	0.1
锌(mg/l)	10	1	0.5
氰化物(以CN计)(mg/l)	2	0.1	0.1
磷酸盐(以 PO_4 计)(mg/l)	—	5	2

英国

在英国,不管是排入地表水还是排入下水道,金属表面处理废水都没有法定的排放标准,对各个工厂的排放要求由有关地方水管理局按具体情况确定,未得到地方水管理局的同意不能排放废水,许可排入河道的废水应满足一定的条件。违反了这些条件就要罚款。允许排入公共下水道的废水也应满足一定条件。不过地方管理局可以要求排放者缴纳一定的废水处理费。

约克夏(Yorkshire)水管理局已经公布了一些排入河流的废水排放指标,这些废水中的污染物主要是溶解性的,往往有毒,这类废水包括金属表面处理废水。管理局对这些

废水提出容许的实施标准，其中有关金属表面处理的项目见表 9-6。

表 9-6 金属表面处理废水容许实施标准
(英国约克夏水管局)

特 性	限 值
非络合氟 (mg/l)	1
镉 (mg/l)	0.2
铜 (mg/l)	0.5
铅 (mg/l)	0.5
铬 (mg/l)	0.5
镍 (mg/l)	0.5
锌 (mg/l)	2
总铁 (mg/l)	5
悬浮物	30
pH	6—9

对于排入公共下水道的废水，约克夏地方水管理局规定所有工业废水的pH值应在5—10范围内，氢氰酸和在酸化时产生氢氰酸的所有化合物的浓度不得超过10mg/l。地方管理局还制定了希望控制的其它组份的指示性浓度值。这些值列在表 9-7 中。实际浓度值由地方当局和排放者协商决定。

表 9-7 排入公共下水道的金属表面处理废水排放指标
(英国约克夏水管理局)

特 性	限值 (mg/l)
悬 浮 物	500
总 镉	2
总 铬	5
总 铅	5
总 锌	10
总 铜	5
总 镍	4

对废水埋地处理，环境局颁布的现行法规已作规定。有关金属表面处理废水的现行法规(1976年发布)指出：已经存在于土壤中的镉浓度不能因埋地处理而聚增。如果废弃物不是埋入地下两米深以下，就应对处理家庭垃圾掩埋场所和农用地提出下列特殊要求：

土地类型	废弃物中镉浓度限值
家庭垃圾掩埋场所	~10mg/kg
农用地	2.5mg/kg

关于含氰污泥和固体物，热处理氰化物及其有关的废弃物现行法规（1976年发布）所给出的指标列于表 9-8 中。

表 9-8 含氰污泥和固体物掩埋处理指标（英国）（g/m³）

条 件	废弃物中氰含量最大值	平均氰含量
提供最大容量场所	1000	10
下层土壤只允许慢慢沥滤迁移	10	1
下层土壤容许快速沥滤迁移	1	—

美国

根据1972年联邦水污染控制法修正案和1977年《水清洁法》，美国环保局调查了电镀和金属表面处理点源类型，并提出了排放限制法规，然而只有电镀工业现有污染源从1983年1月起实施预处理标准（PSES）。建立金属表面处理工业的排放限制标准，就能使大多数电镀厂受到法律约束。按照推荐的法规，要求金属表面处理污染源立即达到最佳实用技术规定的标准。到1984年7月1日必须达到最佳可行技术的标准。而一般的污染物（油脂，总悬浮物和pH）不由最佳可行技术标准来控制，而执行未来的一般污染源最佳控制技术指标。要求新污染源达到新污染源执行标准，排入公共污水处理厂的现有污染源和新污染源分别达到现有污染源预处

表 9-9 推荐的金属表面处理厂排放限制值 (美国) (mg/l)

污 染 物	BPT			BAT			PSES			NPS			PSNS		
	日最大值	连续30天		日最大值	连续30天		日最大值	连续30天		日最大值	连续30天		日最大值	连续30天	
		日平均	最大值		日平均	最大值		日平均	最大值		日平均	最大值		日平均	最大值
铜	1.29	0.27		1.29	0.27		1.29	0.27		0.064	0.018		0.064	0.018	
铬	2.87	0.80		2.87	0.80		2.87	0.80		2.87	0.80		2.87	0.80	
铜	3.72	1.09		3.72	1.09		3.72	1.09		3.52	1.09		3.72	1.09	
铝	0.67	0.23		0.67	0.23		0.67	0.23		0.67	0.23		0.67	0.23	
镍	3.51	1.26		3.51	1.26		3.51	1.26		3.51	1.26		3.51	1.26	
银	0.44	0.13		0.44	0.13		0.44	0.13		0.44	0.13		0.44	0.13	
锌	2.64	0.80		2.64	0.80		2.64	0.80		2.64	0.80		2.64	0.80	
氰化物	1.30	0.28		1.30	0.28		1.30	0.28		1.30	0.28		1.30	0.28	
总有毒有机物	0.58	—		0.58	—		0.58	—		0.58	—		0.58	—	
油和油脂	42	17		—	—		—	—		42	17		—	—	
总悬浮物	61	23		—	—		—	—		61	23		—	—	
pH	6.0—9.0	—		—	—		—	—		6.0—9.0	—		—	—	

理标准和新污染源预处理标准。提出的最佳实用技术、最佳可行技术、现有污染源预处理标准、新污染源执行标准和新污染源预处理标准列于表 9-9 中。决不允许用户扩大工艺废水的用途或者将其部分或全部稀释以代替应有的处理。

3.9.4 参考文献

- [1] Indian Standards Institution, *Tolerance limits for industrial effluents discharged into inland surface waters, electroplating industry*, New Delhi IS: 2490, part V (1971).
- [2] Italy, *Law No.319 of 10 May 1976 prescribing rules for the protection of waters against pollution*, *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, part I, No.111, pp.4125-4133, 29 May, 1976.
- [3] Jenkins, S.H., Measures against water pollution in industries which perform metal finishing, *Pure and applied chemistry*, 29, 219-234 (1972).
- [4] Koziarowski, B. and Kucharski, J., *Industrial waste disposal*, Oxford, Pergamon Press, pp.81-91 (1972).
- [5] Lamb III, J.C., *Guidelines for the control of industrial wastes 6, Metal finishing wastes*, Geneva, WHO internal document WHO/WD/73.12 (1973).
- [6] Lancy, L.E., Pollution control in plating operations, In: Lund, H.E., ed., *Industrial pollution control handbook*, New York, McGraw-Hill, pp.12-1-12-16 (1971).
- [7] United Kingdom, *Heat-treatment cyanide wastes*, London, Department of the Environment, HMSO, waste Management paper No.8 (1976).
- [8] United Kingdom, *Metal finishing wastes*, Department of the Environment, London, HMSO, Waste Management Paper No.11 (1976).
- [9] United Kingdom, *Disposal of sewage sludge to land*, London, Department of the Environment, Technical Committee, Report No.20 (1981).
- [10] United States of America, *Electroplating point source category*, Title 40, part 413, Code of Federal Regulations, Washington DC, US Government Printing Office, pp.198-206 (1977).
- [11] United States of America, *Electroplating and metal finishing point source categories, effluent limitation guidelines pretreatment standards and performance standards*, *Federal*

Register, vol. 47, No. 167, (31 August 1982).

[12] Canada, *Metal finishing liquid effluent guidelines*, Ottawa, Department of the Environment, Report EPS 1-WP-77-5 (1977).

3.10 石油化工

石油化学工业以石油为原料生产品种繁多的有机化学产品，其范围从简单的碳氢化合物到复杂的聚合物。这里还未考虑更复杂的产品。

3.10.1 工艺概况

石油原料（通常指轻油）在管式反应器内，经受中温蒸汽裂解。裂解以后，气体混合物很快冷却，以避免聚合和分解。主要的反应产物是乙烯及其较轻的同系物，以及芳香族（苯、甲苯、二甲苯）和重质热解燃料油。这些基本石油化学产品可再经过许多二次加工，如加氢、烷基化等等，生产出环乙烷、苯乙烯、十二烷基苯、乙烯氧化物、丙烯腈和氯乙烯之类的化合物。

3.10.2 污染源

水用于冷却蒸汽裂解反应产物，产生含溶解的和悬浮的碳氢化合物的高污染废水。溶解的碳氢化合物经空气汽提，然后将汽提汽体通过燃烧炉而除去；悬浮的碳氢化合物通过沉清而分离。

石油化学产品的不同二次加工，将产生种种不同的废水。例如：用银催化剂生产乙烯氧化物产生含碳酸氢钠和有机物的废水。有机物象用铜或钯催化剂由乙烯生产乙醛产生的废水一样，是可以生物处理的。含有对细菌有毒害的有机氯化物的废水，生物处理前需要用碱皂化。氯化烃可用空

气汽提，而烃可用氮汽提，用活性炭除去。按索亥俄（Sohio）法生产丙烯腈过程产生的有毒腈类化合物，可用加压皂化除去。

3.10.3 排放标准

美国

根据《空气清洁法》，美国环保局已发布了危险性空气污染物国家排放标准（NESHAPS），表10-1列出若干指定的制造过程的氯乙烯排放标准。

根据1972年联邦水污染控制法修正案，美国环境保护局已经颁布了石油化工厂详细的排放限制值。这些构成了石油炼制点源的石油化学分类的标准。排放限制值既适用于现有的，也适用于新建的石油化工厂，而且是按现行最佳实用技术和经济可行最佳可用技术制订的。

现有的石油化工厂的基本排放限制值列在表10-2。表中的这些值，必须用一个系数来加以调整，这个系数根据工厂的生产规模和工艺而规定，以便得出有关工厂的实际排放限制值，实际限制值与基本限制值的关系如下：

实际排放限制值 = 基本限制值 × 生产规模系数 × 工艺系数

规模系数（决定于炼油原料流量）列在表10-3中，工艺系数列在10-4中，但从这个表中选择某一工厂的工艺系数之前，需要通过该厂的各种工艺评价系数，制定出该厂工艺结构。评价系数列在表10-5中。

对工艺过程可以做下列解释：每个石油化工厂包括许多不同的生产过程，对每个生产工艺来说，其生产能力与物料通过量之比乘以表10-5中的评价系数即得出与该工艺相对应的工艺结构。然后将该厂的各种工艺的工艺结构总和起来，就得出该炼制厂的工艺结构。

表 10-1 氯乙烯排放标准 (美国)

污 染 源	排放标准	取样或监测要求
二氯乙烯制造	1) 二氯乙烯提纯: 10ppm* 2) 氧氯化反应器: 0.2g/kg 100%的二氯乙烯产品	污染源检验, 连续监测 污染源检验 连续监测
氯乙烯制造	10ppm*	污染源检验 连续监测
聚氯乙烯制造: 反应器; 汽提塔; 混合; 称重和贮存 容量; 单体回收 系统 反应器开启损失 反应器人工排气 汽提塔后的污染源	10ppm* 0.02g/kg 无排放 每天 1) 用汽提技术——2000ppm 聚乙烯分散树脂(不包括 胶乳); 400ppm, 其它每 种聚氯乙烯树脂(包括胶 乳) 2) 非汽提技术——对聚氯乙 烯分散树脂(不包括胶乳), 2g/kg产品 对其它聚氯乙烯产品(包 括胶乳) 0.4g/kg	污染源检验 连续取样 污染源检验 连续取样 污染源检验 污染源检验
二氯乙烯, 氯乙烯和 (或) 聚氯乙烯制造: 泄压回排装置 装料及卸料管线 滑规	无排放: 0.003m ³ ; 每次装料或卸 料后; 控制系统内为10ppm 对于所要求的控制系统 10ppm	仪器检测 污染源检验 连续监测 污染源检验 连续监测

* 为某种原因打开设备以前应减少氯乙烯的量, 使设备内的氯乙烯含量(按体积)在标准温度和标准压力下不大于2.0%, 或0.0950m³氯乙烯, 取较大值。

续表

污 染 源	排放标准	取样或监测要求
泵、压缩机搅拌器密封	对于所要求的密封控制系统10ppm:	污染源检验 连续监测
泄压伐泄漏 人工排气	必须安装安全膜 对所要求的控制系统10ppm	仪器检测 污染源检验 连续监测
设备开启	对于所要求的控制系统10ppm	污染源检验 连续监测
取样(至少10% (含量)氯乙烯)	反回系统	
泄漏检查和消除	执行批准的程序	批准的试验程序
生产过程废水	排放前为10ppm	污染源检验, 连续监测

表 10-2 石油化学分类排放限制值
(美国现有工厂)(kg/1000m³原料)

排水特性	日最大值		连续30天,日平均最大值	
	BPT	BAT	BPT	BAT
BOD ₅	34.6	21.8	18.4	11.6
总悬浮物	23.4	11.9	11.8	9.5
COD	210	133	100	65
油和脂肪	11.1	6.6	5.9	3.5
酚化合物	0.25	0.153	0.120	0.077
氨(以N计)	23.4	23.4	10.6	10.7
硫化物	0.22	0.140	0.099	0.063
总铬	0.52	0.32	0.30	0.19
六价铬	0.016	0.025	0.020	0.012
pH	6.0—9.0	6.0—9.0		—

表 10-3 石油化学分类规模系数 (美国)

原料流速 (1000桶/天) ¹⁾	规模系数
24.9	0.73
25.0—49.9	0.76
50.0—74.9	0.83
75.0—99.6	0.91
100.0—124.9	0.99
125.0—149.9	1.08
≥150.8	1.13

1) 1000桶/天 = 158.987m³/天

表 10-4 石油化学分类工艺系数 (美国)

工艺结构	4.46	4.5—5.49	5.5—5.99	6.0—6.49	6.5—6.99	7.0—7.49
工艺系数	0.73	0.80	0.91	0.99	1.08	1.17
工艺结构		7.5—7.99	8.0—8.49	8.5—8.99	9.0—9.49	≥9.5
工艺系数		1.28	1.39	1.51	1.65	1.72

表 10-5 计算工艺结构的评价系数值

工艺类型	包括的工艺过程	评价系数
原油蒸馏	原油的常压蒸馏 原油真空蒸馏 脱盐	1
裂解和焦化	流化催化裂解 减粘裂化 热裂解 移动床催化裂解 流化焦化 延迟焦化	6
润滑油	—	13
沥青	沥青生产 沥青氧化 沥青乳化	12

废水排入公共处理厂，应采用下面的预处理标准：

	任一天最大值 (mg/l)
氨 (以N计)	100
油和油脂	100

表10-6中列出的限值，适用于新建石油化工厂，这些限值必须分别乘以表10-3和10-4列出的规模系数和工艺系数。

表 10-6 石油化学分类排放限值
(美国新建工厂)
(kg/1000m³原料)

排水特性	日最大值	连续30天日平均最大值
BOD ₅	21.8	11.6
总悬浮物	14.9	9.5
COD	133	69
油和油脂	6.6	3.5
酚类	0.158	0.077
氨 (以N计)	23.4	10.7
硫化物	0.140	0.063
总铬	0.32	0.19
铬	0.025	0.012
pH	6.0 9.0	—

3.10.4 参考文献

[1] Organisation for Economic Co-operation and Development,

Industrial branch strategies - The petrochemical industry, Paris, ENV/WAT/77.3, 2nd rev. (1977).

- [2] Trobisch, K., Measures against water pollution in industries producing petrochemicals including polymers, *Pure and applied chemistry*, 29, pp.57-66 (1972).
- [3] United States of America, Petroleum refining point source category, Code of Federal Regulations, Title 40, Part 419, *Federal Register*, vol. 47, No.291 Washington DC, US Government Printing Office (18 October 1982).
- [4] United States of America, *National emission standards for hazardous air pollutant*, Washington DC, US Environmental Protection Agency, EPA/340/1-82-006 (August 1982).

3.11 石油炼制

原油基本上由液态烃混合物组成，通过炼制可以转变成2500多种不同的产品。包括液化石油气(LPG)、汽油、煤油、航空燃料油、柴油、燃料油、润滑油和石油化工原料，同时除去杂质，尤其是硫。

3.11.1 工艺概况

石油炼制第一步是原油贮存，然后，把原油通过蒸馏分成沸程不同的烃类混合物：即轻质烃、中间馏份、重馏份及残留烃。为了得到所希望性能的炼制产品，采用各种方法来处理这些混合物，然后贮存起来，因此，可将这些生产过程分为下列各步骤：

原油和精制石油产品

原油分馏

轻质烃加工

中间馏份和重质烃加工

残留烃加工

3.11.2 污染源

许多石油炼制过程在密闭的系统里进行。因此，不产生任何排放物；产生排放物的过程参见下文。另外，泵的密封装置、阀门、排气孔和泄漏处的临时排放则很重要。

贮存

——原油和精制石油产品贮存在锥形顶或浮动顶的贮罐内，由于温度变化使罐呼吸或由于蒸发和装罐过程中罐顶位移，烃蒸汽可能散发出来。

原油分馏

——原油分馏有关的操作列在表11-1中。

轻质烃加工

——除去硫和氮化物以后，用表11-2列的方法能够提高烃的辛烷值。

中间馏分和重质烃加工

——这个过程实施的项目如表11-3所示。

残留烃加工

——这个过程用于提高原油在常压和真空蒸馏以后余留残渣的价值。该过程的项目如表11-4所示。

表 11-1 原油分馏

操 作	目的和方法	排 放 物
脱 盐	与水混合随之分离去除无机盐	脱盐水
常压蒸馏	原油分馏	—
脱除硫化氢	用氨水处理来自原油蒸馏的碳氢气体	废氨水
硫回收	从氨液中回收硫	二氧化硫
气体加工	用原油蒸馏气体生产纯产品	含硫、废碱
真空蒸馏	分离常压蒸馏后的残渣	污染的冷凝液

表 11-2 轻 质 烃 加 工

操 作	目的和方法	排 放
轻 油	去除硫和氮化物	催化剂再生产 生的一氧化碳
催化重整	在固定床催化反应器中，轻 油转变成高辛烷值汽油	催化剂再生产 生的一氧化碳
异构化	正链化合物转变成异链化合 物	中和器废水
烷基化	在硫酸或氢氟酸作用下使烯 烃和异链烷烃反应生成高辛 烷值烃类	氢氟酸作催化 剂时排放氟化 物
聚 合	与烷基化同，不过用两种烯 烃气体作原料，磷酸作催化 剂	含磷酸的洗涤 水

表 11 3 中间馏分和重馏分蒸馏过程

操 作	目的和方法	排 放 物
化学等质化	用碱洗和水洗方法，除去有气味 的硫化物	废碱
加氢脱硫过程	在固定床催化反应器中，生产高 质量低硫产品	催化剂再生产生的 一氧化碳
硫化床催化裂 解	在流化沸石催化剂作用下，将重 组份气体转变成较轻的产品	催化剂再生产生的 废催化剂和催化 剂碎粒
移动床催化裂 解	如上所述，但为移动床催化反应 器	催化剂再生产生的 废催化剂和一氧化碳
加氢裂解	如上所述，但在高压氢存在下， 进行反应	催化剂再生产生的 一氧化碳
润滑油生产过 程	采取溶剂萃取或硫酸处理的方法 改进润滑油基油料的特性	产生的溶剂污染 的液体或酸性污 泥，和催化剂再生 中的废粘土
润滑油加氢过 程	如上所述，但在氢气存在下，在 固定床反应器中进行	催化剂再生中产生 的一氧化碳

表 11-4 残 留 烃 加 工

操 作	目的和方法	排 放
脱沥青	溶剂萃取除去沥青，通过蒸发回收溶剂	已被污染的冷凝液
沥青吹除	往加热油内吹入空气，氧化重组份渣油	排出的恶臭味气体
渣油裂化	渣油热裂解，降低其粘度	分馏塔排出的酸性废水
焦 化	汽液混合物从加热器通到焦化塔	设备上的焦炭粉， 洗罐时储罐上沾染 水气味；焦化塔出 来的已污染的冷却 水
催化加氢 脱硫	降低渣油中的硫、氮和金属浓度	催化剂再生产生的一氧化碳

3.11.3 排放标准

加拿大

新建炼油厂的废水，根据渔业法（1970年修订）于1973年10月30日制订的废水排放指标来控制。法规把油和油脂、酚类、硫化物、氨氮和总悬浮物定为有害物质的容许沉淀物，如表11-5所示。

表 11-5 有害物质的容许沉淀物（加拿大）（mg/l）

物 质	月 值	日 值	日最大值
油和油脂	8.53	15.73	21.45
酚类	0.86	1.57	2.14
硫化物	0.27	0.85	1.13
氨氮	10.30	15.30	20.50
总悬浮物	20.53	34.32	42.90

排放暴雨雨水时应执行的特殊规定如表11-6所示。

表 11-6 排放暴雨雨水时的特殊规定 (加拿大)

物 质	附加的容许沉淀物	容许的沉淀物限值
	mg/l 暴雨雨水	kg/月, 每天1000桶 ¹⁾ 原油
油和油脂	11.99	11.35
酚 类	1.20	1.14
总悬浮物	35.98	34.05

1) 1000桶 = 158.987m³

除了这些规定以外, 联邦政府也发布了炼油厂的指标, 因而, 有关炼油厂排放的剧毒液的指标中确定, 如果通过96小时流水试验后50%以上的鲑鱼 (*salmo gairdneri*) 死亡, 炼油厂排放的废水和一次冷却水就不符合要求。指标中有关现有炼油厂排放的废水质量数值列在表11-7中。

表 11-7 现有炼油厂废水质量 (加拿大) (mg/l原油)

物 质	月 值	日 值	日最大值
油和油脂	17.16	31.46	42.90
酚类	1.72	3.15	4.29
硫化物	0.57	1.72	0.29
氨氮	14.30	22.88	28.60
总悬浮物	41.18	68.64	85.80

还有暴雨雨水排放时的特殊指标, 如表11-8所示。

表 11-8 暴雨雨水排放时所采用的特殊指标 (加拿大)

物 质	附加的沉淀物 (mg/l暴雨雨水)	沉淀物限值 (kg/月, 每天1000桶 ¹⁾ 原油)	
		改建、扩建炼油厂	现有炼油厂
油和油脂	11.99	11.35	22.70
酚 类	1.20	1.14	2.28
总悬浮物	35.98	34.05	68.10

1) 1000桶 = 158.987m³

现有炼油厂废水剧毒指标与新建炼油厂的指标一样。

法国

新建炼油厂的废水排放法规中规定，已处理的废水必须符合表11-9的要求。在法国不同类型的炼油厂的法规是不同的。A型炼油厂为带有蒸馏、重整和脱硫的撇蒸厂。加工每吨原油废水（不包括雨水和压舱水）最大排放量为 0.4m^3 。B型炼油厂为A型炼油厂加催化裂解，C型炼油厂为蒸汽裂解和（或）润滑油，加工每吨原油废水（不包括雨水和压舱水）最大排放量分别为 0.8 和 1.2m^3 。

表 11-9 新建炼油厂已处理废水排放要求
(以一天为基准计算)(法国)

项 目	A型炼油厂	B型炼油厂和 C型炼油厂
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	30	30
pH	5.5—8.5	5.5—8.5
BOD ₅ (mg/l)	30	40
COD (mg/l)	120	150
悬浮物 (mg/l)	30	30
碳氢化合物(被正己烷 萃取) (mg/l)	5	5
碳氢化合物(红外 法) (mg/l)	20	20
酚类 (mg/l)	0.5	1
铅 (mg/l)	0.1	0.1
六价铬 (mg/l)	0.05	0.05

联邦德国

炼油厂废水指标已经由“国家水工作委员会”发布，并列在表11-10中。

表 11-10 炼油厂废水指标 (联邦德国)

项 目	推 荐 值		
	机械处理后	化学处理后	生物处理后
可沉淀的固体物 (mg/l) *	0.3	0.3	0.3
悬浮物	无	无	无
可萃取物 (用二乙醚萃取)(mg/l)*	20	10	5
pH	—	0—9	—
油光	—	6. — .0	无
BOD ₅ (mg/l) *	—	—	30
硫化物	—	1	不可检出
酚类 (挥发性的) (mg/l)*	—	—	0.5

* 原文为ml/l, 译者认为有误, 现改为mg/l——译者注。

美国

根据空气清洁法修正案, 美国环保局被授权正式颁布对防止空气污染有显著影响的国家排放标准。该标准适用于新建和改建的固定源。炼油厂的排放标准列在表11-11中。

根据1972年联邦水污染控制法修正案和1977年《水清洁法》, 美国环保局也发布了详细的现有和新建炼油厂的废水排放指标和标准, 这标准适用于原油拔顶、裂解、石油化学润滑油等联合企业。给出了最佳实用技术和最佳可行技术限制值。

因为标准较为复杂, 其细节应参考联邦指标法规第40条第419部分。本文将单独考虑联合企业排放限制值。该联合企业包括原油拔顶、裂解、润滑油制造和石油化工操作等生产石油产品的所有装置。该联合企业的现有炼油厂排放限制值列在表11-12中, 该表中的值必须用一个系数来调整。这个系数按工厂生产规模和特定工艺过程确定, 以便给出实际废水限制值, 实际值与基本值的关系如下:

实际值 = 基本值 × 规模系数 × 工艺系数

表 11-11 炼油厂新污染源执行标准 (美国)

污 染 源	污 染 物	排 放 量	监 测 要 求
催化裂解炉 (带有焚烧炉和废热 锅炉)	颗粒物	1.0kg/100kg	无要求
		补加 43.0g/MJ	无要求
	不透明度	30%, 60min消除	连续
	CO	0.05%	连续
燃料气体燃烧	SO ₂	0.232gH ₂ S/m ³	连续
克劳斯硫回收工厂 >20t/天 75年4月10日测定	SO ₂	0.025%: 有氧化或还 原和焚烧 0.030%: 只有还原	连续
贮罐 ¹⁾ 容量246052 l (73年11月6日测定)	挥发性有 机化合物 (VOC)	蒸汽压力10.34—76.53 kPa 设备, 具有浮动顶, 蒸 汽回收系统或类似相当 于回收系统	无要求
贮罐 ¹⁾ 容量151412 l (74年8月3日测定)		蒸汽压力大于76kPa 设备具有蒸汽回收系统 或类似相当于回收系统	无要求
贮罐 ²⁾ 容量151416 l	挥发性有 机化合物 (VOC)	蒸汽压力 10.3—76.6kPa 设备: 具有浮动顶或内 有浮动盖固定顶(两者 必须满足技术要求), 或 具有至少减少95%排放 的蒸汽回收和处置系统。	无要求
		蒸汽压力>76.6kPa	无要求
		设备: 具有至少减少 95%排放的回收系统 和处置系统	液体型贮罐 期最大蒸汽 压力

1) 1973年6月11日—1978年5月19日建造的。

2) 1978年5月18日以后建造的。

表 11-12 石油联合企业现有炼油厂废水排放限制值
(美国) (kg/1000m³原料)

排水特征	日最大值		连续30天日平均最大值	
	BPT	BAT	BPT	BAT
BOD ₅	54.4	—	28.9	—
总悬浮物	37.3	—	23.7	—
COD	388.0	388.0	198.0	198.0
油和油脂	17.1	—	9.1	—
酚类化合物	0.40	0.40	0.192	0.192
氨(以N计)	23.4	23.4	10.6	10.6
硫化物	0.35	0.35	0.158	0.158
总铬	0.82	0.068	0.48	0.032
六价铬	0.068	0.068	0.032	0.032
pH	6.0—9.0	—	6.0—9.0	—

规模系数(决定于炼油厂原料流量)列在表11-13。工艺系数列在表11-14中。然而,在选择某一工厂的工艺系数以前,需通过该厂的各种工艺评价系数制定出该厂工艺结构。评价系数列在表11-15中。

表 11-13 石油联合企业规模系数(美国)

原料流量(1000桶 ¹⁾ /天)	规模系数
<124.9	0.73
125.0—149.9	0.76
150.0—174.9	0.83
175.0—199.9	0.91
200.0—224.9	0.99
>225	1.04

1) 1000桶=158.987m³

对这个生产工艺可做如下解释:每个炼油厂包括若干不同的工艺过程,对每个工艺过程来说,其生产能力与物料通过量之比乘以表11-15中的评价系数即得出与该工艺相对应的工艺结构。

表 11-14 石油联合企业工艺系数 (美国)

工艺结构	工艺系数
≤6.49	0.75
6.5—7.49	0.82
7.5—7.99	0.92
8.0—8.49	1.00
8.5—8.99	1.10
9.0—9.49	1.20
9.5—9.99	1.30
10.0—10.49	1.42
10.5—10.99	1.54
11.0—11.49	1.66
11.5—11.99	1.83
12.0—12.49	1.99
12.5—12.99	2.17
≥13.0	2.26

表 11-15 计算工艺结构的评价系数 (美国)

工艺类型	包括的生产工艺	评价系数
原油	原油常压蒸馏 原油真空蒸馏 脱盐	1
裂解和焦化	流化催化裂化 减粘裂化 热裂化 移动床催化裂化 加氢裂化 流化焦化 延迟焦化	6
润滑油	—	13
沥青	沥青生产 沥青氧化 沥青乳化	12

还有，暴雨径流和压舱水的附加容许量。一次冷却水，如果其总有机碳浓度不超过 5mg/l ，可以排放。

对排入公共处理厂的废水，采用下列标准：

污 染 物	任一天最大值 (mg/l)
氮(以N计)	100
油和油脂	100

新建炼油厂的排放限制值列在表11-16中。这些限制值必须分别乘以表11-13和表11-14中的规模系数和工艺系数。还附加有暴雨径流和压舱水的容许含量。对于现有炼油厂的一次冷却水，如果其总有机碳浓度不超过 5mg/l ，就可排放。

表 11-16 新建石油联合企业废水排放限制值
 $\text{kg}/1000\text{m}^3$ 原料(美国)

排水特性	日最大值	连续30天, 日最大值
BOD ₅	41.6	22.1
总悬浮物	28.1	17.9
COD	295.0	152.0
油和油脂	12.6	6.7
酚类	0.30	0.14
氮(以N计)	23.4	10.7
硫化物	0.26	0.12
总铬	0.64	0.37
六价铬	0.052	0.024
pH	6.0—9.0	6.0—9.0

3.11.4 参考文献

- (1) American Petroleum Institute, *Manual on disposal of refinery wastes, vol. 1, Liquid wastes*, Washington, DC (1969).

- [2] American Petroleum Institute, *Hydrocarbon emissions from refineries*, Washington, DC (1973).
- [3] American Petroleum Institute, *Manual on disposal of refinery wastes, vol. 1, Liquid wastes, chapter 13, Biological treatment*, Washington, DC (1975).
- [4] American Petroleum Institute, *Manual on disposal of refinery wastes, vol. 2, Atmospheric emissions*, Washington, DC (1978).
- [5] Beychok, M.R., *Aqueous wastes from petroleum and petrochemical plants*, London, Wiley (1973).
- [6] Conservation of Clean Air and Water, *Published regulatory guidelines of environmental concern to the oil industry in Western Europe*, The Hague, Report No.2/77 (1977).
- [7] Conservation of Clean Air and water, *Cost of reducing SO₂ emissions and improving effluent water quality from refineries*, The Hague (1977).
- [8] Dickerman, J.C., Raye, T.D., Colley, J.D. and Parsons, R.H., *Industrial process profiles for environmental use: Chapter 3, Petroleum refining industry*, Cincinnati, Ohio, US Environmental Protection Agency, EPA/600/2-77-023c (1977).
- [9] Gammelgard, P.H., Water pollution control in petroleum refineries in the United States, *Pure and applied chemistry*, 29, 47-56 (1972).
- [10] Jones, H.R., *Pollution control in the petroleum industry*, Park Ridge, N.J., Noyes Data Corporation (1973).
- [11] Koziolewski, B. and Kucharski, J., *Industrial waste disposal*, Oxford, Pergamon Press, pp.183-195 (1972).
- [12] *Arbeitsgemeinschaft Wasser, Normalwerte für Wasserreinigungungsverfahren*, Hamburg, Verlag Wasser und Boden, p.20 (1977).
- [13] Mastet, R.C., Refinery emissions and effluents control in the US Petroleum industry, In: *United Nations Environment Programme, Petroleum industry and the environment*, vol. 1, pp.187-196 (1977).
- [14] Sweden, Statens Naturvårdsverk, *Miljövårdsproblem vid petroleumindustri*, Vällingby, Almqvist & Wikströms Förlag (1972).
- [15] Sweden, Statens Naturvårdsverk, *Anvisningar för kontroll av miljöfarlig verksamhet vid petroleumindustri*, Vällingby, Almqvist & Wikströms Förlag (1974).
- [16] Vellinger, E., ed., *Industrie du pétrole*, Paris, Dunod, pp.

534—570 (1970)。

- [17] Canada, *Petroleum refinery effluent regulations and guidelines*, Ottawa, Department of the Environment, (1974)。
- [18] United States Of America, *Petroleum refining point source category*, Code of Federal Regulations, Title 40, part 419, Federal Register, Vol. 47, No.201 Washington, DC, Government Printing Office (18 October 1982)。
- [19] United States Of America, *Standards of performance for new stationary sources - Vol. I: Introduction, summary and standards*, Washington DC, US Environmental Protection Agency, EPA/340/1-82-005a (1982)。

3.12 纸浆与造纸

在纸浆和造纸工业中，为使纤维素纤维与粘结纤维的木质素分离，采用许多不同的生产工艺来粉碎适合于加工的木材，这些工艺过程可以是化学的和（或）机械的。将纸浆漂白（按需要）后，脱水而获得纸。

3.12.1 工艺概况

首先将木材洗净和去皮，除非采用机械木浆（磨木浆过程），否则需将木材变成大小均匀的小碎片，以便于化学蒸煮，然后可从下述三个主要化学制浆过程中选择一种来进行纸浆生产：

牛皮纸浆：用氢氧化钠和亚硫酸钠混合物生产纸浆。

亚硫酸盐浆：用含亚硫酸氢盐的酸性液体来制浆。

中性亚硫酸盐半化学浆（NSSC）：用碳酸钠和硫化钠的中性混合物，再加上机械粉碎来制浆。

制浆后可以用氧化剂漂白，最后，将纤维稀浆脱水。制成湿纸页，然后压光、干燥。

3.12.2 污染源

备木过程中产生含悬浮物和溶解固体的废水及固体废弃物。

机械制浆只产生少量的污染物，然而，上述三个化学制浆过程中均产生严重污染的废水。污染物包括：悬浮物和耗氧物质。悬浮物可以用过滤，沉降和浮选除去。耗氧物质通过生物处理方法，例如氧化塘、滴滤池和活性污泥法除去。制浆厂废水也可以用溶解的木质素脱色。许多脱色法目前正在研究中。

造纸废水含有悬浮物和溶解的固体物，而漂白过程中产生的废水含有耗氧物质。

有气味的物质（即还原的硫化物），在牛皮纸浆生产过程中，是少量的硫化物和木质素反应而产生的。在废蒸煮液（黑液）处理时也能产生这些硫化物。牛皮纸生产工艺也排放悬浮固体物。

亚硫酸盐浆没有气味问题，因为主要的气体污染物是二氧化硫。中性亚硫酸盐半化学浆（NSSC）工艺产生有气味的气体 and 二氧化硫。

3.12.3 排放标准

澳大利亚、塔斯马尼亚（Tasmania）

根据1973年环境保护法（1977年修订），制订了塔斯马尼亚环境保护（水污染）法，其中包括了列在表12-1的排放标准。

另外，还给木片厂制订了下列标准：

BOD 170g/t产品（含水量50%）

不能过滤的残渣：240g/t产品（含水量5%）

表 12-1 纸浆和造纸厂的废水排放标准
(塔斯马尼亚)

工艺类型	BOD (kg/t空气干 燥产品)	不能过滤的残渣 (mg/l)	汞 (mg/l)
所有类型	—	200	0.005
全化学浆	25	—	—
冷碱法半化学浆	45	—	—
其它半化学浆	90	—	—
漂白全化学浆	15	—	—
漂白半化学浆	55	—	—
纸和纸板制造	10	—	—
硬纸板制造	90	—	—

根据环境保护法，不遵守法规中的标准就是犯法，定罪后予以罚款。

加拿大

联邦政府已经制订了纸浆和造纸厂的废水排放法规。这些法规是依照1970年修订渔业法制定的，它授权政府管理渔业和污染控制的有关部门。各地也有权建立他们自己的标准，不过这些标准至少与联邦政府所发布的标准一样严格。如果出于接纳废水所需，联邦政府也可制订更严格的标准。

耗氧物质的容许含量列在表12-2中，悬浮物的容许含量列在表12-3中。指标中还规定：规定的鱼种在65%处理过的废水和35%的水组成的混合水中生活96小时后，应至少有80%活着。

在空气污染方面，联邦政府已经发布规定质量和浓度的国家排放指标。新的硫酸盐（牛皮纸）和新的亚硫酸盐纸浆厂所排放的固体物，总还原硫化物和二氧化硫不得超过所规定的浓度。

表 12-2 化学纸浆厂废水耗氧物容许含量
(加拿大) g/kg (空气干燥产品)

工艺过程	现有厂	新的、改建或扩建厂
亚硫酸盐浆		
产量≤55%	127.5	85.0
55% < 产量 < 65%	85.0	57.5
产量≥65%	75.0	37.5
漂白亚硫酸盐(商品浆)	17.5	17.5
牛皮纸浆	32.0	16.5
漂白牛皮纸浆	13.5	13.5
中性亚硫酸盐半化学浆	40.0	30.0

注意：牛皮纸制浆及其漂白的BOD值是废水通过毒性还原系统以前牛皮纸厂排放废水的容许值。

表 12-3 纸浆和纸厂废水总悬浮物容许含量
(加拿大) g/kg¹⁾

工艺过程	现有化学浆厂	新的, 扩建或改建化学浆厂	现有机械浆厂	新的, 扩建或改建机械浆厂
1. 木材重洗	2.24	2.24	2.24	2.24
2. 剥皮(水力)	2.24	2.24	2.24	2.24
3. 剥皮(转鼓加工)	4.47	3.58	4.47	3.58
4. 制浆	3.13	2.24	5.81	4.47
5. 漂白	2.68	1.79	0.89	0.89
6. 制成浆板	0.89	0.45	2.24	1.79
7. 单一产品综合造纸	1.34	0.89	2.24	1.79
8. 特殊单一产品综合造纸	2.68	1.79	4.47	3.58
9. 皱纸制造	6.71	4.47	8.94	6.71
10. 高级纸和特殊多产品造纸	11.18	8.94	11.18	8.94
11. 圆网机纸或纸板制造	6.71	5.30	6.71	5.36
12. 中性亚硫酸盐半化学浆皱纹板加工	3.13	3.13	—	—

1) “公斤”的定义如下:

- (i) 1—3项是指加工过的没有树皮的一公斤烘干木材;
- (ii) 4—6项是指一公斤风干产品;
- (iii) 7—12项是指一公斤成品。

法国

现有化学和半化学纸浆厂的废水控制是以1972年6月环境部长和法国纸、纸板和纤维素工业联合会主席的协议为根据的。

协议中制订了减少污染的计划，按如下步骤实施：

- 减少悬浮物量；
- 减少耗氧物质质量；
- 排除污泥和固体废弃物；
- 脱色；
- 废液的消除或利用。

废水中悬浮物和耗氧物质的最高容许含量列在表12-4中。达到这些限制值需要一定的日期，这取决于有关工厂的规模及其地区优先性，从供水的观点看，后者反映了工厂所在区域的重要性。法国没有专门用于制浆和造纸工业空气污染的法规。

表 12-4 化学纸浆厂废水中悬浮物和耗氧物最高容许含量（法国）（kg/t）

工艺过程	第一步	第二步	
	悬浮物	BOD	悬浮物
牛皮纸浆			
本色浆	2.5	5	10
漂白浆	10	9	20
亚硫酸盐浆			
有废液消除或利用	12.5	45	50
没有废液消除或利用	15	80	85
中性亚硫酸盐半化学浆			
生产能力大于每天150t	5	8	5
生产能力小于每天150t	13	60	60

英国

每个纸浆和造纸厂的废水排放问题，由有关的地方水管理局按照其特性加以考虑。

然而，实际上排入地表水的废水，通常是按1912年皇家委员会标准执行的。这些标准要求排放的废水固体物含量不超过30mg/l，BOD含量不超过20mg/l，不过废水在受纳水体中应能稀释八倍，而且受纳水体的BOD不超过2mg/l。

没有地方水管理局的许可，不得排放废水。得到许可排入下水道的废水应满足一定条件。不遵守这些条件予以罚款。得到许可排入公共下水道的废水也要满足一定条件。另外，管理局还要排放者支付一定的废水处理费用。

联邦德国

联邦或国家法规没有纸浆和造纸工业专门的废水排放标准。因此，国家水工作委员会建立的专家组起草了废水处理标准，这些标准是根据处理类型及供用的原材料（见表12-5）来规定的。国家容许排放的废水是以这些标准为依据的。

纸浆和造纸工业没有联邦或国家的大气排放标准。由于禁止制造牛皮纸浆，制浆和造纸工业的空气污染就不那么重。

日本

根据1971年特别工厂污染控制法，已经制订了适合于全国纸浆和造纸工业废水的某些最低标准（见表12-6）。地方当局也有权规定更严格的标准。在纸浆和造纸厂空气污染方面对其锅炉和煅烧炉的排放物，制订了专门的法规。与其有关的总法规是1971年6月制订的《恶臭控制法》，这个法规适用于具有臭气的物质，如甲硫醇、硫化氢、甲硫醚以及类似的化合物。按照这个法的规定，地方官员有权指定需严格控制这种物质的地区，并要求地方官员对每个单独物质建立控制标准。

表 12-5 纸浆和造纸工业废水处理标准 (联邦德国)

处理类型和废水特性		使用 的 原 材 料 类 型				
		纤维素	纤维素和浆	带无机材料 的纤维素和 (或) 木浆	加入废纸的 纤维素和 (或) 木浆	只有废纸, 特殊混合级
机 械 法 处 理	不溶解物 (mg/l)	30	40	40	50	100
	pH	5.5—9.0	5.5—9.0	5.5—9.0	5.5—9.0	5.5—9.0
	漂白剂	不得检出	不得检出	不得检出	不得检出	不得检出
化 学 处 理	可沉淀物 (mg/l) *	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	不溶解物 (mg/l)	20	25	30	40	100
	pH	5.5—9.0	5.5—9.0	5.5—9.0	5.5—9.0	5.5—9.0
	COD (mg/l)	150	300	400	400	—
	BOD ₅ (mg/l)	50	200	200	200	300
生 物 处 理	漂白剂	不得检出	不得检出	不得检出	不得检出	不得检出
	可沉淀物 (mg/l) *	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	不溶解物 (mg/l)	20	20	20	20	30
	COD (mg/l)	100	100	150	150	200
	BOD ₅ (mg/l)	25	25	25	25	30

* 原文为 ml/l 译者认为有碍, 现改为 mg/l 译出。

表 12-6 纸浆和造纸工业排放标准 (日本)

特 性	限制值 (mg/l)
BOD	120
COD	120
悬浮物	150

瑞典

瑞典水污染控制法规中没有专门规定纸浆和造纸工艺的排放标准。因此,根据1969年《环境保护法》,不允许建立或改建制浆和造纸厂,除非国家环境保护特许局已同意这样做。特许局在决定发放特许证时应以表12-7中的数值为依据。这些数值只是表示一个范围,当需要时,可以提出更严格的要求。

纸浆和造纸厂也有大气排放指标(见表12-8)。法律要求在新再生炉后面的电除尘器至少应由两个独立部分构成,当一部分不运行时,其悬浮颗粒物最高允许浓度,在标准温度和标准压力下为 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 干气。

表 12-7 纸浆和造纸厂废水排放指标
(瑞典) (kg/t纸浆)

特 性	机械浆	硫酸盐浆	亚硫酸盐浆	半化学浆	纤维建筑纸板
BOD ₇ :					
脱皮	1—3	1—3	1—3	1	1
洗涤	—	5	3—7	10—15	—
磨木	15	—	—	—	10—20
冷凝	—	2—3	1—10	5	—
漂白	2—15	8—9	1—13	2—15	—
悬浮物	2—5	2—5	2—5	2—5	2—5

表 12-8 纸浆和造纸厂大气污染物排放指标
(以操作期月算术平均值表示)(瑞典)

污 染 物	污 染 源	指 标	
		新建厂	现有厂
颗粒物 (mg/m^3 标准温 度和标准压力下的 干气)	牛皮纸浆:		
	回收炉	250	500
	石灰窑	250	250
		500 ^①	500 ^①
	树皮蒸煮锅 亚硫酸盐浆: 回收炉	最大容量30kg/h 250	最大容量30kg/h 500
二氧化硫 (kg/t)	亚硫酸盐浆: 除燃料燃烧单 元外的所有单元	10	20
	牛皮纸浆	2—5	5
有气味的物质	牛皮纸浆: 蒸煮器 蒸发器 石灰窑	稀释倍数: 10000 H_2S : 新厂在95%时间内(现 有厂在90%时间内)为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 标准温度和标准压力下的干气 H_2S : 90%时间内为 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 标准温度和标准压力下的干气	

1) 按相当于10% CO_2 浓度的过剩空气量校正。

美国

根据《大气清洁法》，美国环保局已公布了牛皮纸浆厂排放标准。这些标准列于表12-9中。

根据1972年《联邦水污染控制修正案》，美国环保局已颁布了纸浆造纸和纸板制造点源排放限值。现有厂和新建厂废水排放限值分别列在表12-10和表12-11中。表12-10是按最佳实用技术和最佳可用技术给出限值的。

如表12-11中给出的限制值一样，对湿脱皮、原木洗涤或

碎片洗涤等工序，原木流送槽或原木水池的使用等应附加限制值。详见联邦控制法规40条第430部分（参考文献19）。

表 12-9 新建牛皮纸浆厂执行标准（美国）

污 染 源	污 染 物	排放水量	监测要求
回收炉	颗粒物	0.10g/10132.5Pa 按8%氧校正	无要求
	不透明度	35%	连 续
	实验技术规范 (TRS) 直式回收炉 ¹⁾	5ppm 按8%氧校正体积	连 续
	交叉回收炉 ²⁾	25ppm 按8%氧校正体积	无要求
熔融	颗粒物	0.1g/kg	无要求
溶解槽	实验技术规范	0.0084g/kg	无要求
石灰窑	颗粒物	0.15g/10132.5Pa 按10%氧校正	无要求
	气体燃料 ¹⁾		
	液体燃料 ²⁾	0.30g/10132.5Pa 按8%氧校正	无要求
	标准实验规范	8ppm按10%氧校正 体积	
蒸煮机，漂白前 洗浆机蒸发器、氧 化或吹出系统	标准实验规范	5ppm按10%氧校正 体积	连 续
		* 例外，见标准	废气的焚烧温度 洗涤液体压力和 气流的损失

1) 1973年5月11日—1978年5月19日建造。

2) 1978年5月18日以后建造的。

表 12-10 现有纸浆和造纸厂废水排放限值
(kg/1000kg产品, 除色度1)和pH外)(美国)

工艺过程和排水特征	排 放 限 值 (a)			
	日最大值		连续30天, 日平均最大值	
	BPT	BAT	BPT	BAT
未漂硫酸盐法制浆				
BOD ₅	5.6	2.7	2.8	1.35
总悬浮物	12.0	3.7	6.0	1.85
色度	—	15.0	—	10.0
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0
钠基中性亚硫酸盐半化学浆				
BOD ₅	8.7	4.5	4.35	2.25
总悬浮物	11.0	5.0	5.5	2.5
色度	—	去除75%	—	去除75%
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0
铵基中性亚硫酸盐半化学浆				
BOD ₅	8.0	6.4	4.0	3.2
总悬浮物	10.0	5.2	5.0	2.6
色度	—	去除75%	—	去除75%
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0
未漂硫酸盐中性亚硫酸盐半化学浆(交叉回收)				
BOD ₅	8.0	3.2	4.0	1.6
总悬浮物	12.5	4.2	6.25	2.1
色度	—	25.0	—	12.5
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0
废纸纸板				
BOD ₅	3.0	1.5	1.3	0.65
总悬浮物	5.0	2.5	1.6	0.8
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0

1) 当用国家空气和水改善协会制定的方法测定时, 色度单位为mg/l。

续表

工艺过程和排水特征	排 放 限 值 (a)		
	日最大值	连续30天 日平均最大值	一年中F值 年平均最大值
	BPT	BPT	BPT
硫酸盐溶解浆			
BOD ₅	23.6	12.25	9.9
总悬浮物	37.3	20.05	11.05
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
商品漂白硫酸盐浆			
BOD ₅	15.45	8.05	4.5
总悬浮物	30.4	16.4	9.0
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
漂白硫酸盐浆			
BOD ₅	13.65	7.1	4.0
总悬浮物	24.0	12.9	7.1
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
优等漂白硫酸盐浆			
BOD ₅	10.6	5.5	3.1
总悬浮物	22.15	11.9	6.55
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
亚硫酸盐浆(槽浆池)			
BOD ₅	31.8	16.55	9.3
总悬浮物	43.95	23.65	13.0
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
亚硫酸盐溶解浆			
BOD ₅	41.4	21.5	12.1
总悬浮物	70.65	38.05	20.9
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
化学机械磨木浆			
BOD ₅	13.5	7.05	3.95
总悬浮物	19.75	10.65	5.85
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0

续表

工艺过程和排水特性	排 放 限 值 (a)		
	日最大值	连续30天 日平均最大值	一年中日值 年平均最大值
	BPT	BFT	BPT
热机械磨木浆			
BOD ₅	10.6	5.55	3.1
总悬浮物	15.55	8.35	4.6
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
磨木浆,一粗、纸梗、新闻纸			
BOD ₅	7.45	3.9	2.2
总悬浮物	12.75	6.3	3.75
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
磨木优质纸			
BOD ₅	6.85	3.6	2.0
总悬浮物	11.75	6.3	3.45
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
碱煮			
BOD ₅	13.7	7.1	1.0
总悬浮物	24.5	13.2	7.25
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
脱墨			
BOD ₅	18.1	9.4	5.3
总悬浮物	24.05	12.55	7.1
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
非综合优质纸			
BOD ₅	8.2	4.25	2.4
总悬浮物	11.0	5.9	3.25
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
非综合皱纸或卫生纸			
BOD ₅	11.1	6.25	3.5
总悬浮物	10.25	5.0	2.85
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0

续表

工艺过程和排水特性	排 放 限 值 (a)		
	日最大值	连续30天 日平均最大值	一年中日值 年平均最大值
	BPT	BPT	BPT
非综合废纸(用废纸回收)			
BOD ₅	13.7	7.1	4.0
总悬浮物	17.05	9.2	5.05
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
亚硫酸盐纸(转鼓水洗)			
BOD ₅	26.6	13.9	7.8
总悬浮物	43.95	23.65	13.0
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	5.0—9.0
亚硫酸盐纸, 商品浆			
BOD ₅	40.0	20.85	—
总悬浮物	49.5	26.65	—
pH	5.0—9.0	5.0—9.0	—

表 12-11 新建纸浆和造纸厂废水排放限值(美国)
(kg/1000kg产品, 除色度¹⁾和pH外)

工艺过程和排水特征	日最大值	连续30天, 日平均最大值
未漂白硫酸盐浆		
BOD ₅	3.1	1.55
总悬浮物	7.5	3.75
色度	15.0	10.0
pH	6.0—9.0	6.0—9.0
钠基中性亚硫酸盐半化学浆		
BOD ₅	5.2	2.6
总悬浮物	7.7	3.85
pH	6.0—9.0	6.0—9.0
铵基中性亚硫酸盐半化学浆		
BOD ₅	7.5	3.75
总悬浮物	7.5	3.75
pH	6.0—9.0	6.0—9.0
未漂白硫酸盐中性亚硫酸盐半化学浆(交叉回收)		
BOD ₅	3.8	1.9
总悬浮物	8.0	4.0
色度	25.0	12.5
pH	6.0—9.0	6.0—9.0
废纸纸板		
BOD ₅	1.5	0.75
总悬浮物	4.0	2.0
pH	6.0—9.0	6.0—9.0

1) 当用国家空气和水改善协会制定的方法测定时, 色度单位为mg/l。

3.12.4 参考文献

- [1] Canada, *Wood pulping industry national emission guidelines for new stationary sources*, Ottawa, Department of the Environment, Report EPS-AP-81-1 (1981).
- [2] Billing, R.M. and De Haas, G.G., *Pollution control in the*

- pulp and paper industry. In: Lund, H.F., ed., *Industrial pollution control handbook*, New York, McGraw-Hill, pp. 18-1-18-28 (1971).
- [3] Blosser, R.O. and Berger, H.F., Control of atmospheric emissions from the kraft industry. In: Noll, K. and Duncan, J., eds., *Industrial air pollution control*, Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science, pp. 293-302 (1973).
- [4] Council On Economic Priorities, *Pollution in the pulp and paper industry*, Cambridge, Mass., MIT Press (1972).
- [5] Galeano, S.F., Process modification for air pollution control in pulp mills. In: Noll, K. and Duncan, J., eds., *Industrial air pollution control*, Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science, pp. 275-292 (1973).
- [6] Gehm, H.W., Control of sulfite pulping wastes in the United States, *Pure and applied chemistry*, 29, 281-290 (1972).
- [7] Gran, G., Waste water from fibreboard mills, *Pure and applied chemistry*, 29, 298-322. (1972).
- [8] Hammar, B. and Rydholm, S., Measures taken against water pollution in the kraft pulp and paper industry, *Pure and applied chemistry*, 29, 263-280 (1972).
- [9] Hemdrickson, E.R., Roberson, J.E. and Koogler, J.B., *Control of atmospheric emissions in the wood pulping industry*, Washington DC, National Air Pollution Control Administration (1970).
- [10] Indian Standards Institution, *Guide for treatment of effluents of pulp, paper and board industries*, New Delhi, IS: 5061 1968 (1968).
- [11] Kozirowski, B. and Kucharski, J., *Industrial waste disposal*, Oxford, Pergamon Press, pp. 251-279 (1972).
- [12] Lamb III J.C., *Guidelines for the control of industrial wastes*, 5, *Pulp and paper manufacturing wastes*, Geneva, World Health Organization, internal document WHO/WII/72.11 (1972).
- [13] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser *Normalwerte für Abwasserreinigungsverfahren*, Hamburg, Verlag Wasser und Boden, 0.18 (1970).
- [14] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Advanced pollution abatement technology in the pulp and paper industry*, Paris (1972).
- [15] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Pollution by the pulp and paper industry*, Paris (1973).

- [16] Roberts, W.T., Wastes from the paper-making industry, In: Cailley, A.G., Forster, C.F., and Stafford, D.A., eds., *Treatment of industrial effluents*, London, Hodder and Stoughton, pp.193—203 (1977).
- [17] Sweden, Statens Naturvårdsverk, *Anvisningar för kontroll av miljöfarlig verksamhet vid massa-, pappers och Fibreskive-industrier*, Vällingby, Almqvist & Wikströms Förlag (1973).
- [18] United Nations Environment Programme, *Pulp and paper industry and the environment*, Paris (1975).
- [19] United States of America, *Pulp, paper and paperboard point source category*, Title 40, part 430, Code of Federal Regulations, Washington, DC, U.S. Government Printing Office, pp.605—653 (1977).
- [20] United States of America, *Atmospheric emissions from the pulp and paper manufacturing industry* US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (1973).
- [21] United States of America, *Standards of performance for new stationary sources - Vol. I: Introduction, summary and standards*, Washington, DC, US Environmental Protection Agency, EPA/340/1-82-005a (1982).
- [22] Wichman, A., Measures against water pollution in mechanical pulp and paper mills, *Pure and applied chemistry*, 29, 291—298 (1972).

3.13 皮革鞣制

皮革鞣制是利用动物的生皮，将其加工成皮革的过程。

3.13.1 工艺概况

生皮必须在鞣制以前除去所含的某些物质才能进行鞣制。因此，鞣制过程的第一步是生皮准备。完成第一步以后，用适当的鞣剂处理生皮。这样生产的皮革经过各种整饰后，就能达到预想的整饰效果和机械性能。

3.13.2 污染源

生皮准备——鞣革之前的生皮准备有许多步骤。在生皮

准备（称作浸灰间）工艺中，首先是洗涤和浸渍，这一步骤是为除去污秽、血、粪便和非纤维型的蛋白质，以及为了防腐和长期贮存，而加入大量盐。

第二步为石灰处理和去毛。在这一过程中，是用石灰浆和亚硫酸钠溶液的混合物，处理浸渍的生皮。这是为了破坏毛，使生皮产生膨胀，以便使生皮更容易被鞣剂浸透。如果采用保毛法，必须机械去毛。毛由于浆化而完全被破坏。

灰浸和去毛以后紧跟着是刮肉，这是为了除去任何保留的肌肉和脂肪组织（也可以在洗涤和浸渍以后，直接进行刮肉）。

最后，生皮用弱酸和（或）酸式盐去除石灰，用解脲酶（胰酶、胰脲酶）转化，这一过程，使蛋白纤维胶溶并除去无用的蛋白质（弹性硬脲）。

对于羊皮，用脱脂来代替浸灰间工艺，选用适合的有机溶剂处理，溶剂损耗通常非常小。

在浸灰间工艺中，洗涤和浸渍，灰浸和去毛这两个过程均产生大量严重污染的有机废水，但如果采用保毛工艺就可减少废水排放量。浸灰间废水在处理或排入下水道以前与鞣革废水混合。

鞣革——采用的鞣革工艺，即植物鞣革（通过植物抽取的方法，例如植鞣）、铬鞣（这一过程在酸性介质中，使用碱式硫酸铬）。或铬鞣-植鞣（半铬鞣）等取决于生产皮革的类型。

当生皮铬鞣和半铬鞣时，必须先浸渍（即在铬酸钠溶液中酸化），以防止铬盐的析出。

所谓鞣就是长期地将生皮悬挂在含有鞣剂的溶液槽中。

铬鞣以后，过量的鞣剂通过挤压除去，然后，将皮革保持在含铬剂、植物或合成鞣剂的中性条件下，紧接着就是染

色，通过脂肪液化加油以补偿在上述工艺过程中失去的天然油。

鞣革间废水和浸灰间废水混合后，滤去固体物质（例如肉、毛等），在渗滤池内或活性污泥厂进行生化处理。也可排入公共下水道与生活污水合并一起处理。也可能需要进行某些预处理，例如：流量均衡和混合以减少流速和成份的变化、沉淀、中和、除去铬盐和硫化物等。也可通过重复利用浸渍和铬鞣溶液来减少废水的排放量。

3.13.3 排放标准

巴西

圣保罗州制革厂的废水排放标准列于表13-1中。该标准是以文献研究与工业界协商和现场研究，以及对最好的现有处理系统（包括其经济可行性）的调查为基础而制订的。

表 13-1 制革厂排放标准（巴西圣保罗州）

		鞣制生皮 (kg)	
		日最大值	连续30天平均值
植物鞣料	BOD	5.4	2.7
	COD	26.2	13.1
	悬浮物	10.1	9.7
	三价铬	0.1	—
	硫化物	0.5	0.24
铬和植物鞣剂	BOD	8.8	4.4
	COD	32.4	16.2
	悬浮物	8.6	4.3
	三价铬	0.4	0.2
	硫化物	0.3	0.15

注：pH值为6—9。

法国

法国没有法定的制革厂排放标准。然而，在1917年12月19日法律规定的“分类企业”中包括了制革厂，并列在第二类企业。制革厂的生产运转要得到地方当局的排准，这包括对排放的要求。另外，1953年6月政府颁布的规定中列出了某些分类企业的排放推荐值，与制革厂有关的值列在表13-2中。

表 13-2 制革厂废水排入地表水的推荐值
(法国)

特 性	推荐的最大值
pH	5.5—8.5
悬浮物 (mg/l)	30
BOD ₅ (mg/l)	40
溶解氧 (mg/l)	5

对作为分类企业的制革厂排放废水的监督是分类企业监察员的职责，如果地方当局所规定的制革厂运转条件不能得到满足，地方当局有权在一段时间内作必要的修改。如果到期后，排放废水仍不能满足要求，地方当局可以安排有关的制革厂厂长自费进行必要的工作或者命令他关闭厂。另外，可以根据1917年法律、1964年9月16日水法或农村法进行适当罚款。

联邦德国

联邦德国没有法定的制革厂的废水排放标准，但已颁布了有关工业排放物的一般推荐值。这些值适用于排入下水道和排入地表水的废水。从这些推荐值中已选出与制革厂有关的项目，并列入表13-3（废水技术协会发布的标准）和表13-4（由国家水工作委员会发布的标准）。

表 13-3 制革厂废水排入公共下水道的推荐值 (联邦德国)

特 性	推 荐 值
pH	6.5—9.5
不能被生物降解的物质 (mg/l)	1.0
硫酸盐 (mg/l)	400
总铬 (mg/l)	4
铬盐 (mg/l)	0.5
固体物	不准堵塞下水道
气味	不应闻出味
气体 (包括H ₂ S)	不允许存在危险浓度

表 13-4 制革厂废水排入地表水的推荐值 (联邦德国)

特 性	处理方法	推荐的平均值
可沉淀物	所有	0.3
悬浮物	机械	肉眼看不见
pH	化学	6.0—9.0
高锰酸钾消耗量 (mg/l) ¹⁾	化学	400
	生物	150
BOD ₅ (mg/l) ¹⁾	化学	200
	生物	80
硫化物 (mg/l)	化学	2
总铬 (mg/l)	化学	2
六价铬 (mg/l)	化学	0.5
石油醚萃取物 (mg/l)	化学	10

1) 经机械处理以后。

意大利

1976年5月10日法律规定的防治水体污染的标准中, 包含接纳新厂工业废水的限制值, 这些限制值是根据废水排入地表水还是排入公共下水道而定的。与制革厂废水排放有关项目列在表13-5中。

表 13-5 接纳新制革厂废水的限制值 (意大利)

特 性	排 放 限 制 值	
	排入地表水	排入下水道
pH	5.5—9.5	5.5—9.5
色度	不明显	不明显
气味	不得产生任何不 便或讨厌的气味	不得产生任何不 便或讨厌的气味
大颗粒固体物 (1cm)	无	无
总悬浮物 (mg/l)	80	80—200
BOD ₅ (mg/l)	40	40—250
COD (mg/l)	100	100—500
砷 (以As计) (mg/l)	0.5	0.5
三价铬 (以Cr计) (mg/l)	2	4
六价铬 (以Cr计) (mg/l)	0.2	0.2
硫酸盐 (以SO ₄ 计) (mg/l)	1000	1000
硫化物 (以H ₂ S计) (mg/l)	1	2
氯化物 (以Cl计) (mg/l)	1200	1200
总氨 (以NH ₄ 计) (mg/l)	15	30
动物和植物脂肪和油 (mg/l)	20	40
矿物油 (mg/l)	5	10
芳香族有机溶剂 (mg/l)	0.2	0.4
总大肠杆菌群数 (最大可能 数/100ml)	20000	20000
粪便大肠杆菌群数 (最大可 能数/100ml)	12000	12000

新加坡

工业废水 (一般称为工业污水) 排入公共下水道或河道, 由1976年工业污水排放指标中通用标准来控制。与制革厂废水排放有关的项目列在表13-6中。由公共事业管理局直接供水的河道定义为控制河道, 但不包括用泵将水输入公共事业管理局干管的河道。

表 13-6 制革厂废水排放标准 (新加坡)

特 性	排 放 标 准		
	排入公共下水道	河道	控制河道
pH	6—9	6—9	6—9
色度 (按铂单位)	—	7	7
总悬浮物 (mg/l)	400	50	30
BOD ₅ (mg/l)	430	50	20
COI (mg/l)	600	100	60
砷 (mg/l)	5	1	0.05
三价铬和六价铬 (mg/l)	5.0	1	0.05
硫酸盐 (以SO ₄ 计) (mg/l)	1000	500	200
氯化物 以氯化铁计 (mg/l)	1000	600	400
硫化物 (以S计) (mg/l)	1	0.2	0.2
油和油脂 (mg/l)	60	10	5

印度

制革厂废水排入地表水的容许值,在印度标准IS : 2490, 第Ⅲ部分中 (1974) 给出。这些值列在表13-7中。

表 13-7 制革厂废水排入地表水的容许值 (印度)

特 性	容 许 值	
	铬 鞣	植 鞣
氯化物 (以Cl计) (mg/l)	1000	1000
BOD ₅ (mg/l) (新厂)	30	30
BOD ₅ (mg/l) (现有厂)	30	100
六价铬 (以Cr计) (mg/l)	0.1	—
悬浮物 (mg/l)	—	100
pH	5.5—9.0	5.5—9.0
色度和气味	—	无

英国

在英国对于排入地表水或排入下水道的制革厂废水没有

法定的标准。废水的排放由指定的地方水管理局根据每种情况加以考虑。

实际上,排入地表水的废水,已经由1912年皇家颁布的标准来控制。这些标准要求废水的悬浮物含量不超过30mg/l, BOD含量不超过20mg/l, 但要保证废水在受纳水体中稀释成八倍, 并且, 受纳水体中的BOD不超过 2 mg/l。

根据豁免条款, 没有得到有关水管理局同意, 制革厂的废水不许排入公共下水道, 而这种同意是以满足一定要求和支付一定的费用为条件的。对排入河道的废水也是如此。违反水管理局规定的条件实行罚款处理。

约克夏水管理局已经制订了排入公共下水道的废水指标, 与制革废水有关的指标项目列在表13-8中。虽然有这些指标, 但对某一特定制革厂的实际排放水平, 也要与管理局协商决定。

表 13-8 制革厂排入公共下水道的废水指标
(英国约克夏水管理局)

特 性	最大 值
悬浮物 (mg/l)	500
pH	5—10
硫化物 (mg/l) (酸化后能释放出硫化氢的化合物, 称为硫化物)	10
总铬 (以Cr计) (mg/l)	5
总有色金属 (mg/l) (不包括碱和碱土金属)	30
总可溶性有色金属 (mg/l) (不包括碱和碱土金属)	10

美国

根据1972年联邦水污染控制法修正案, 美国环保局已经

发布了详细的皮革鞣制和整饰工业点源废水排放限制值、指标和标准。具体划分如下：

- 铬鞣脱毛脱毛法和整饰
- 铬鞣保毛法和整饰
- 植鞣或铬鞣脱毛法和整饰
- 已鞣皮革的整饰
- 脱毛皮的植鞣或铬鞣
- 铬鞣脱毛法和无整饰

现有厂和新厂以最佳实用技术和最佳可行技术给出指标。此指标只适用于废水和污染物排入公共处理厂。其值列在表13-9中。

表 13-9 制革厂废水排放限制值（美国）
kg/1000kg原料

特 性	现 有 厂				新 厂	
	日最大值		连续30天 日均最大值		日最大值	连续30天 日均最大值
	BPT	BAT	BPT	BAT		
铬鞣脱毛法和整饰						
BOD ₅	8.0	2.8	4.0	1.40	8.0	4.0
总悬浮物	10.0	3.0	5.0	1.50	10.0	5.0
铬	0.20	0.1	0.10	0.05	0.10	0.05
油和油脂	1.50	1.00	0.75	0.53	1.00	0.53
硫化物	—	0.01	—	0.005	—	—
TKN*	—	0.54	—	0.27	—	—
粪便大肠杆菌 (任一时间最大值)		400个/ 100ml		400个/ 100ml		
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0

续表

特 性	现 有 厂				新 厂	
	日最大值		连续30天 日均最大值		日最大值	连续30天 日均最大值
	BPT	BAT	BPT	BAT		
植鞣和铬鞣脱毛法和整饰						
BOD ₅	7.6	2.6	3.8	1.30	7.6	3.8
总悬浮物	9.6	2.8	4.8	1.40	9.6	4.8
铬	0.1	0.1	0.05	0.05	0.01	0.05
油和油脂	1.50	1.0	0.75	0.50	1.50	0.75
硫化物	—	0.01	—	0.005	—	—
TKN*	—	0.01	—	0.005	—	—
粪便大肠杆菌 (任一时间最大值)	—	400个/ 100ml	—	400个/ 100ml	—	—
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0
已鞣皮的整饰						
BOD ₅	3.2	1.0	1.6	0.50	3.2	1.6
总悬浮物	4.0	1.2	2.0	0.60	4.0	2.0
铬	0.20	0.04	0.10	0.02	0.02	0.10
油和油脂	0.50	0.48	0.25	0.24	0.50	0.25
硫化物	—	0.004	—	0.002	—	—
TKN*	—	0.2	—	0.10	—	—
粪便大肠杆菌 (任一时间最大值)	—	400个/ 100ml	—	400个/ 100ml	—	—
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0
铬鞣保毛法和整饰						
BOD ₅	9.2	3.2	4.6	1.60	9.2	4.6
总悬浮物	11.6	3.0	5.0	1.80	11.6	5.8
铬	0.24	0.12	0.12	0.06	0.24	0.12
油和油脂	1.80	1.26	0.90	0.63	1.80	0.90
硫化物	—	0.012	—	0.005	—	—
TKN*	—	0.64	—	0.32	—	—
粪便大肠杆菌 (任一时间最大值)	—	400个/ 100ml	—	400个/ 100ml	—	—
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0

续表

特 性	现 有 厂				新 厂	
	日最大值		连续30天 日均最大值		日最大值	连续30天 日均最大值
	BPT	BAT	BPT	BAT		
脱毛皮的植鞣和铬鞣						
BOD ₅	9.6	3.2	4.8	1.60	9.6	4.8
总悬浮物	12.0	3.6	6.0	1.80	12.0	6.0
铬	0.12	0.12	0.06	0.06	0.12	0.06
油和油脂	1.80	1.26	0.90	0.63	1.80	0.90
硫化物	—	0.012	—	0.003	—	—
TKN*	—	0.62	—	0.31	—	—
粪便大肠杆菌 (任一时间最大值)	—	400个/ 100ml	—	400个/ 100ml	—	—
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0
铬鞣脱毛法无整饰						
BOD ₅	5.6	1.4	2.8	0.70	5.6	2.8
总悬浮物	6.8	1.6	3.4	0.80	6.8	3.4
铬	0.20	0.06	0.10	0.03	0.20	0.10
油和油脂	0.70	0.68	0.35	0.31	0.70	0.35
硫化物	—	0.006	—	0.003	—	—
TKN*	—	0.28	—	0.14	—	—
粪便大肠杆菌 (任一时间最大值)	—	400个/ 100ml	—	400个/ 100ml	—	—
pH	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0	6.0—9.0

* TKN为Total Kje'dahl Nitrogen 即总基耶达氮。

3.13.4 参考文献

- [1] Abwassertechnische Vereinigung, *Hinweise für das Einleiten von Abwasser aus Gewerblichen und industriellen Betrieben in eine öffentliche Abwasseranlage*, Bonn, Arbeitsblatt A 115 (1970) .

- [2] Aloy, M., Folachier, A. and Vulliermet, B., *Tannerie et pollution*, Lyon, Centre Technique du Cuir (1976).
- [3] Bhaskaran, T.R., *Guidelines for the control of industrial wastes 7. Tannery wastes*, Geneva, World Health Organization internal document WHO/WD/73.14 (1973).
- [4] Indian Standards Institution, *Guide for treatment of effluents of tanning industry*, New Delhi, IS: 5183 (1969).
- [5] Indian Standards Institution, *Tolerance limits for industrial effluents discharged into inland surface waters, tanning industry*, New Delhi, IS: 2490, part III (1974).
- [6] Italy (Law No.319 of 10 May 1976 prescribing rules for the protection of waters against pollution), *Gazzetta ufficiale della Repubblica Italiana*, part I, No.141, pp.4125—4139 (29 May 1976).
- [7] Koziorowski, B. and Kucharski, J., *Industrial waste disposal*, Oxford, Pergamon Press, pp.196—208 (1972).
- [8] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, *Normalwerte für Abwasserreinigungungsverfahren*, Hamburg, Verlag Wasser und Boden, p.19 (1970).
- [9] Parish, G.J., Textile and tannery wastes. In: Callely, A.G., Forster, C.F. and Stafford, D., eds., *Treatment of industrial effluents*, London, Hodder and Stoughton, pp.229—244 (1977).
- [10] Tesarik, I. and Vostreil, J., Measures taken against pollution in tanneries and leather finishing plants, *pure and applied chemistry*, 29,365—380 (1972).
- [11] United States Of America, *Leather tanning and finishing industry point source category*, Title 40, part 425, Code of Federal Regulations, Washington DC, US Government Printing Office, pp.492—508 (1977).

统一书号：13239·0042

定 价：1.00 元